Loredana Elena VÎJAN

CHIMIE

pentru ingineri

Editura Universităţii din Piteşti

2006

Prefaţă

Lucrarea intitulată „Chimie pentru ingineri” se adresează studenţilor de la Facultatea de Mecanică şi Tehnologie şi de la Facultatea de Electronică, Comunicaţii şi Calculatoare, îndeosebi studenţilor de la specializările inginerie electrică, inginerie economică industrială, tehnologia construcţiilor de maşini, ingineria transporturilor şi trafic urban. Cartea este structurată potrivit planului de învăţământ pentru studenţii din anul I ai acestor specializări şi programei analitice a cursului de chimie întocmită corespunzător planului de învăţământ.

Pentru a contribui cât mai eficient la pregătirea teoretică fundamentală şi tehnică de bază a inginerului mecanic, în lucrare sunt prezentate atât noţiuni teoretice referitoare la materie, atom, substanţe chimice, sisteme disperse, acizi şi baze, mărimi şi legi fundamentale ale chimiei, legături chimice, etc., cât şi aspecte aplicative referitoare la schimburile energetice care însoţesc reacţiile chimice, la transformarea electrochimică a energiei, la coroziunea şi protecţia împotriva coroziunii metalelor şi aliajelor.

Lucrarea se bazează pe o bogată documentare bibliografică şi reprezintă un material de studiu bine sistematizat. Cu toată bogăţia şi diversitatea cunoştinţelor cuprinse în cele 16 capitole, succesiunea lor prezintă o linie logică a materiei. Testul este ilustrat de tabele, diagrame şi figuri care contribuie la aprofundarea materialului.

Deşi lucrarea se adresează în mod special studenţilor, ea poate fi utilă şi inginerilor, subinginerilor, tehnicienilor, indiferent de specialitate.

Conf. univ. dr. Benedict Oprescu

1. Noţiuni introductive de chimie

Definiţia chimiei. Chimia este ştiinţă fundamentală a naturii care are ca obiect studierea materiei şi a transformărilor calitative ale acesteia, transformări care se caracterizează prin asocierea atomilor şi disocierea moleculelor. În afară de transformări calitative, materiei îi sunt proprii şi alte tipuri de transformări, uneori mai simple (dilatare, topire, solidificare, evaporare), alteori mai complexe (multiplicare, reproducere), cu studiul cărora se ocupă fizica sau biologia. Aceste trei ramuri ştiinţifice fundamentale: chimia, fizica şi biologia constituie grupul ştiinţelor naturii, ştiinte care au acelaşi obiect de studiu, şi anume: materia sub diferitele ei forme din realitatea obiectivă. Între aceste trei ramuri ştiinţifice nu există graniţe nete, ci dimpotrivă, există relaţii strânse.

Chimia este definită şi ca ştiinţă despre atomi (elemente chimice) şi combinaţiile atomilor deoarece chimia studiază procesele de transformare a substanţelor prin regruparea atomilor şi modificarea legăturilor dintre atomi.

Scurt istoric al evoluţiei chimiei. Transformările calitative ale materiei au existat şi s-au manifestat în natură odată cu existenţa materiei. Din cele mai vechi timpuri, omul a observat aceste transformări şi a căutat să le folosească pentru uşurarea traiului său. După descoperirea focului, transformările materiei au fost în mai mare măsură aplicate, folosite şi dirijate de către om, mai întâi în mod instinctiv, iar mult mai târziu în mod raţional, ducând la apariţia meşteşugurilor.

Primele cunoştinţe empirice de chimie au apărut la popoarele cu o cultură înaintată din antichitate (egipteni, fenicieni, chinezi) ca urmare a dezvoltării unor ramuri ale producţiei, ca metalurgia, fabricarea sticlei, a coloranţilor, tăbăcăria etc. Chinezii cunoşteau obţinerea prafului de puşcă, a

zincului, a unor pigmenţi, a unor aliaje. Egiptenii extrăgeau coloranţi naturali şi stăpâneau tehnica vopsirii, obţineau aur, argint, bronz, sticlă. Se consideră că denumirea de „chimie” provine de la cuvântul „chema” care în limba egipteană însemna mâlul fertil apărut ca rezultat al revărsării Nilului.

În evoluţia chimiei, se disting următoarele patru perioade:

- perioada genezei chimiei (secolele IV-XV),
- perioada constituirii chimiei ca ştiinţă autonomă (secolele XVI-XVIII),
- perioada chimiei moderne (secolele XIX-XX),
- perioada contemporană.

Perioada genezei chimiei este perioada cea mai lungă, întinzându-se în timp de la începutul comunei primitive până în secolul al XV-lea. Această perioadă nu a adus cunoştinţe închegate în domeniul chimiei. Ea cuprinde trei etape:

- etapa primitivă – coincide cu perioada istorică a comunei primitive şi este reprezentată de îndeletniciri legate de folosirea metalelor, a alimentelor, a leacurilor, fără a încerca cunoaşterea principiilor care stau la baza acestora.
- etapa veche – cuprinde perioada de la sfârşitul comunei primitive până în secolul al IV-lea şi este caracterizată de perfecţionarea tehnicilor folosite în comuna primitivă şi primele încercări de explicare a fenomenelor chimice. Cele mai importante cunoştinţe din această perioadă au fost colectate de cunoscuta şcoală din Alexandria, de unde cunoştinţele de chimie au pătruns în Europa.

Filosofii greci ai antichităţii au încercat să elaboreze unele generalizări despre fenomenele din natură, având la bază un material simplist, naiv, rezultat din observarea directă a naturii. Filosoful Thales din Milet susţinea că la baza a tot ceea ce există stă apa, Anaximene considera aerul ca materie primă, Xenofan considera că pământul şi apa sunt

principiile lumii materiale. Heraclit din Efes spunea că materia este veşnică, necreată şi totul se găseşte într-o continuă transformare, la baza tuturor lucrurilor fiind focul.

Empedocle admitea existenţa a patru elemente: pământ, apă, aer şi foc, elemente care după părerea sa, nu se pot transforma unele în altele. El susţinea că toate obiectele din natură iau naştere din cele patru elemente prin combinarea în diferite proporţii, astfel explicându-se diferenţele de calitate dintre corpuri. Primele trei elemente ale lui Empedocle reprezintă, fără îndoială, cele trei stări de agregare, solidă, lichidă şi gazoasă, ale materiei. Totuşi, desemnarea pământului, apei, aerului şi focului, drept elemente este naivă şi simplistă.

Filosofii Leucip şi elevul său, Democrit au mers mai departe şi au avansat pentru prima dată ideea structurii corpusculare a materiei, după care toate „lucrurile" sunt formate din particule extrem de mici şi invizibile, numite atomi. Ei afirmau că atomii sunt particulele cele mai mici ale diviziunii materiei. Democrit afirma că mişcarea este legată de materie şi că „mişcarea atomilor există veşnic".

Totuşi, filosofii greci nu au depăşit niciodată stadiul unor enunţuri generale, de felul celor de mai sus. Nefiind fundamentate experimental, generalizările lor (de multe ori contradictorii) nu au influenţat decât foarte puţin dezvoltarea ulterioară a chimiei.

Primul aparat analitic, balanţa, a fost cunoscută din adâncă antichitate. În antichitate au fost supuse analizei minereurile, aliajele, obiecte din metale preţioase. Istoricul roman Plinin descria metoda de analiză a aurului, şi mult mai devreme împăratul Vanilov scria despre aprecierea conţinutului aurului. Plinin scria despre utilizarea extractului din ghindă de stejar în calitate de reactiv. Cu ajutorul papirusului îmbibat cu

acest extract, se deosebeau Cu şi Fe (în soluţie de $FeSO_4$, papirusul se înnegrea). Al doilea aparat analitic a fost areometrul, aparat care era descris în lucrările învăţătorilor antici. În lucrarea lui Teofast „Despre pietre" se spunea despre determinarea aurului cu ajutorul aşa-numitei pietre de probă; această metodă se utiliza până nu demult pentru verificarea probelor.

- etapa alchimiei – se întinde pe o perioadă lungă, de aproximativ 1500 ani.

În această perioadă, s-au înregistrat puţine progrese deoarece alchimiştii erau conduşi de idei mistice, ca de exemplu găsirea „pietrei filozofale" care să transforme prin atingere metalele obişnuite în aur şi argint. Alchimiştii urmăreau de asemenea, obţinerea unui „elixir al vieţii" care să vindece bolile şi să prelungească viaţa. Mânaţi de astfel de idei, ei au lucrat mult şi au obţinut multe substanţe noi.

Adept al alchimiei, Roger Bacon (1214-1292) afirma că sursa cunoaşterii se găseşte numai în cercetarea realităţii.

În timpurile alchimiei s-a efectuat un mare volum de lucrări experimentale, care au asigurat dezvoltarea tehnicii operaţiilor chimice şi acumularea informaţiilor concrete despre proprietăţile substanţelor. Au fost găsite multe metode de identificare a substanţelor. A fost perfecţionată metoda de determinare a aurului şi argintului prin topire zonală, topirea în prezenţa reducătorului şi a purtătorului de metal, în a cărui soluţie se dizolvă bine metalele preţioase. În Franţa, în secolul XIV, această metodă a fost descrisă detaliat în decretul regal a lui Filip VI (anul 1343) – tuturor li s-a recomandat să utilizeze această metodă.

O evoluţie continuă a cunoscut metoda pietrei de probă; sensul ei constă în aceea că obiectele din aur la suprafaţa pietrei de probă lasă zgârieturi. Culoarea şi grosimea zgârieturilor depinde de conţinutul de aur. Apoi a început să se folosească scara din 24 de ace cu diferit conţinut de

aur. Pentru analiză au început să se folosească soluţiile. Au fost descoperite Zn, Bi, Sb.

În evul mediu, dezvoltarea chimiei, denumită atunci alchimie, s-a caracterizat prin prelucrarea reţelelor pentru producţia meşteşugărească.

A doua perioadă în dezvoltarea chimiei este perioada constituirii chimiei ca ştiinţă autonomă. Această perioadă coincide cu Renaşterea, se termină către sfârşitul secolului al XVIII-lea şi se caracterizează prin orientarea chimiei către cercetarea produşilor naturali pentru aplicaţii practice în metalurgie, în producţia de coloranţi sau medicamente etc.

În această etapă încep să se formuleze unele noţiuni fundamentale ale chimiei: element, combinaţie, afinitate chimică. Se disting două etape:
- etapa iatrochimică (secolele XVI-XVII) – caracterizată de tendinţa folosirii chimiei pentru sănătatea omului (iatros = medic). Iatrochimiştii aveau ca scop găsirea unor substanţe chimice noi pentru alinarea durerilor (ei au introdus în practica medicală o serie de săruri de plumb şi mercur).

În perioada iatrochimiei au apărut noi metode de identificare a substanţelor pe baza solubilizării lor. De exemplu, a fost descrisă reacţia ionilor de argint cu ionii de clor. După cum scriau F. Sabadvari şi A. Robinson, autorii cărţii „Istoria chimiei analitice", în această perioadă au fost descoperite marea majoritate a reacţiilor chimice, utilizate în schema clasică a analizei cantitative. Călugărul Vasilie Valentin a introdus noţiunile de „precipitare" şi „precipitat".

Un loc însemnat în istoria chimiei îl ocupă învăţatul englez Robert Boyle (1627-1691), care a introdus termenul de „analiză chimică". Boyle utiliza sistematic extracte din plante (lakmus, toporaş) şi ţesuturi de animale pentru determinarea acidităţii şi bazicităţii soluţiilor (el a determinat că în mediu bazic extractul de toporaşi devine verde). Cunoscut încă din timpuri

străvechi extractul din ghindă de stejar, ce se colorează în prezenţa fierului şi a cuprului, a fost completat de observaţia că intensitatea culorii depinde de conţinutul metalelor în soluţii. Boyle a separat chimia de medicină. În anul 1661, Boyle a stabilit baza ştiinţifică pentru definirea noţiunilor de element şi combinaţie. În cartea sa „Chimistul sceptic", Boyle arăta că omul de ştiinţă trebuie să se bazeze pe experienţă şi observaţie. Engels afirma în „Dialectica naturii" că „Boyle a făcut din chimie o ştiinţă".

- etapa flogistică (secolele XVII-XVIII) – are ca reprezentant pe Georg Ernst Stahl (1660-1743), care a emis o „teorie" falsă asupra procesului arderii. În teoria lui Stahl, se spunea că în timpul arderii unui metal se elimină o substanţă necunoscută, numită flogistic (flogistos = inflamabil) şi ceea ce rămâne, „cenuşa" sau „varul" este restul de metal fără flogistic. După Stahl, un metal este compus din flogistic şi materia pământoasă (cenuşa sau varul).

Deşi ipoteza flogisticului a fost falsă, totuşi a fost apreciată ca o „eroare creatoare", deoarece a impulsionat cercetările care au dus la noi descoperiri şi a permis sistematizarea multor fapte cunoscute. Engels a apreciat că „Chimia s-a emancipat de alchimie prin teoria flogistică".

În secolul al XVIII-lea o dezvoltare continuă a cunoscut studiul gazelor. Pionerii analizei gazului au fost savanţii Pristli şi Şeele. De numele lor este legată descoperirea O_2 şi H_2 şi multe alte descoperiri. De exemplu Şeele, a propus ca reactiv pentru identificarea ionilor de calciu, acidul oxalic, obţinut de el pe cale sintetică.

Unul dintre iluştrii analişti ai secolului al XVII-lea, A. Marggraf, care a început să utilizeze microscopul în chimia analitică, a introdus noi metode de identificare a cationilor unui şir de metale.

Un mare analist al secolului al XVIII-lea a fost chimistul elveţian T. Bergman (1735-1784) care, pentru prima dată, a făcut deosebirea dintre analiza chimică cantitativă şi calitativă şi a sistematizat materialele acumulate până atunci despre folosirea în analiză a tubului de sudare. Cu ajutorul tubului de sudare a fost determinată compoziţia cantitativă a multor minerale şi au fost descoperite multe elemente. Un mare merit al lui Bergman a fost acela că a determinat influenţa carbonului şi a fosforului asupra proprietăţilor fierului. Determinarea precisă a carbonului în diferite mostre de fier cu ajutorul cărbunelui de piatră, a pus baza metalurgiei contemporane. Acum toţi ştiu prin ce se deosebesc, spre exemplu, oţelul de fontă. Deşi analiza chimică a fost cunoscută cu 2000 de ani înaintea lui Bergman, acest savant i-a conferit statutul de ştiinţă individuală – chimia analitică; Bergman a întocmit prima schemă de analiză chimică cantitativă.

A treia perioadă în dezvoltarea chimiei, perioada chimiei moderne (sfârşitul secolului al XVIII-lea până la începutul secolului XX) este caracterizată de elaborarea noţiunilor şi legilor fundamentale ale chimiei. Astfel, Mihail Vasilievici Lomonosov (1711-1765) a descoperit legea conservării masei în 1748, lege care a permis transformarea chimiei într-o ştiinţă cantitativă. Lomonosov a dezvoltat concepţia atomo-moleculare, afirmând că toate corpurile se compun din particule materiale foarte mici, numite „elemente” (atomi) şi particule compuse, numite „corpuscule” (molecule).

Această perioadă de dezvoltare a chimiei se caracterizează prin fundamentarea legilor chimiei (John Dalton, L.J. Proust), prin definirea noţiunii de moleculă (Amedeo Avogadro) şi de substanţă chimică (Jöns Jakob Berzelius). În această perioadă au apărut primele teorii asupra legăturii chimice şi s-a introdus noţiunea de valenţă (E. Frankland, 1852).

Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794) poate fi considerat unul dintre cei mai mari chimişti ai lumii. El a infirmat teoria flogisticului, dovedind experimental care este compoziţia aerului şi a demonstrat rolul oxigenului în fenomenele de ardere (1772). În 1774, Lavoisier a fundamentat experimental legea conservării masei enunţată de Lomonosov, trăgând concluzia generală că în experienţele chimice „nimic nu se pierde, nimic nu se câştigă". El a urmărit procesele de ardere şi în organismul uman. Împreună cu Pierre Simon Laplace (1749-1827), au pus bazele termochimiei.

John Dalton (1766-1844) a reluat noţiunea de atom, a introdus noţiunea de masă atomică şi a publicat în 1805 primul tabel de mase atomice iar în 1808, o lucrare asupra teoriei atomice şi a legilor proporţiilor simple şi multiple.

În această perioadă de dezvoltare a chimiei moderne au fost descoperite şi legile stereochimiei. Temelia acestor cercetări a fost pusă de savantul german I. V. Rihter, care a motivat necesitatea aplicării matematicii în chimie. Nefiind chimist, Rihter a propus egalarea calitativă a reacţiilor chimice, a introdus termenii stoechiometrici şi a propus metode de determinare a maselor atomice.

Cunoscutul chimist elveţian Jöns Jakob Berzelius (1779-1848) a dezvoltat teoria lui Rihter. În baza rezultatelor analizei oxizilor, Berzelius a propus metode noi de determinare a maselor atomice a majorităţii elementelor cunoscute pe atunci. El a introdus simbolurile elementelor, formulele chimice şi a efectuat calculele analitice bazate pe regulile stoechiometrice.

Berzelius a studiat erorile determinărilor şi a propus metode de cântărire exactă; lui îi aparţine metodica de identificare a metalelor

platinice. Învăţatul elveţian a introdus noţiunile de izomerie (1830) şi alotropie (1841).

Elaborarea teoriei structurii chimice (A.M. Butlerov, 1861) a avut o importanţă deosebită în dezvoltarea ulterioară a chimiei. În această direcţie, un rol fundamental l-a avut descoperirea de către Dmitri Mendeleev (1869) a legii periodicităţii şi a sistemului periodic al elementelor, o nouă şi strălucită confirmare a tezei unităţii materiale a lumii.

În 1869 şi 1870, doi oameni de ştiinţă, Dmitri Mendeleev şi Julius Lothar Meyer, au publicat versiunile clare ale principiului periodicităţii elementelor. Nu numai că versiunea lui Mendeleev a apărut prima, dar el a anunţat în 1871 că golurile din tabelul său vor fi umplute pe măsură ce se vor descoperii noi elemente. Dintre acestea, el a specificat trei goluri care au fost completate prin descoperirile din perioada 1875-1885. Ca urmare, Mendeleev este considerat aproape în unanimitate creatorul tabelului periodic al elementelor. Pe vremea aceea, însă, nimeni nu a ştiut de ce proprietăţile elementelor erau periodice. Abia după ce electronii şi protonii au fost descoperiţi, Henry Moseley a arătat, în 1914, că fiecare element are un număr definit de protoni, care, normal, corespunde cu acelaşi număr definit de electroni. Acest număr atomic, şi nu masa atomică, stătea la baza tabelului periodic. Datorită lui Moseley, a devenit clar că golurile din tabelul periodic corespundeau cu numerele întregi de protoni care lipseau.

W. Kossel şi G. N. Lewis (în 1916) au stabilit, în mod independent, primele teorii electronice ale legăturii chimice pe baza modelului atomic dat de Niels Bohr iar W. Heitler şi London (în 1927) au explicat legătura chimică din molecula de hidrogen, folosind metode mecanice cuantice moderne.

A patra perioadă a dezvoltării chimiei, perioada contemporană, coincide cu secolul al XX-lea. Descoperirile epocale de la sfârşitul secolului al XIX-lea şi începutul secolului al XX-lea au dus la elaborarea teoriei privind structura atomului, explicarea legăturilor chimice, înţelegerea proprietăţilor substanţelor. În această direcţie, şi-au adus contribuţii: H. Becquerel, Pierre şi Marie Curie, J.J. Thompson, E. Rutherford, Niels Bohr, Louis de Broglie, Erwin Schrödinger, W. Kossel, N. Lewis, Linus Pauling şi mulţi alţii. În această perioadă, datorită numărului mare de informaţii legate de chimie, s-a făcut divizarea chimiei pe ramuri (chimie anorganică, chimie organică, chimie analitică, chimie fizică, biochimie, geochimie, radiochimie).

În România, primele cercetări de chimie au fost introduse de către Dimitrie Cantemir (1673-1732), considerat un erudit de seamă al timpului său. În scrierile sale, D. Cantemir a expus şi doctrina chimică şi filosofică a alchimistului olandez Van Helmont. Răspândirea chimiei este legată şi de activitatea doctorului Carol Davila la Bucureşti, prin cursul de chimie deschis în 1855 la şcoala superioară de medicină şi farmacie, cât şi prin experienţele de laborator organizate de către Alfred Bernath (1835-1924).

Activitatea de cercetare ştiinţifică în chimie a început în România prin lucrările lui Petru Poni (1841-1895), care pe lângă activitatea didactică de prestigiu de la Universitatea din Iaşi a iniţiat o serie de cercetări originale asupra bogăţiilor solului şi subsolului, a apelor minerale şi a petrolului.

Cercetări importante în România au fost făcute în vederea cunoaşterii şi valorificării bogăţiilor naturale: ape minerale (Alfred Bernath, A. Salygni), petrol (Petru Poni, Lazăr Edeleanu), cărbuni (N. Dănilă), sare gemă (Constantin Istrati). Ulterior s-a dezvoltat cercetarea originală şi în alte domenii ale chimiei.

Contribuţii însemnate în chimie au adus o serie de cercetători români, din care pot fi enumeraţi: în domeniul chimiei anorganice: Gh. Spacu, R. Cernătescu, în domeniul chimiei organice: I Tănăsescu, A. Ostrogovici C.V. Gheorghiu, Şt. Minovici, N. Maxim şi în domeniul chimiei fizice: G.G. Longinescu, P. Bogdan, Radu Cernătescu.

Ramurile chimiei. Ţinând seama de provenienţa substanţelor chimice şi de compoziţia lor, iniţial chimia a fost împărţită în chimie anorganică şi chimie organică. Chimia anorganică, numită şi chimie minerală, studiază proprietăţile fizice şi chimice ale elementelor şi combinaţiilor lor (în afară de compuşii carbonului, studiaţi de chimia organică), precum şi legile generale ale combinării chimice. Chimia organică studiază combinaţiile carbonului cu câteva elemente (hidrogen, oxigen, azot, sulf, halogeni, etc.).

Denumirea de chimie organică provine din concepţia greşită care a dominat până la începutul secolului al XIX-lea, potrivit căreia substanţele organice provin doar din organismele vii. Sintetizarea substanţelor organice din substanţe minerale (realizată pentru prima oară de Wöhler în 1828 prin sintetizarea ureei din substanţe anorganice) a spulberat această concepţie greşită şi a dovedit încă o dată unitatea materială, indestructibilă a lumii.

Prin interdependenţa chimiei cu fizica s-a format o ramură chimică limitrofă – chimia fizică, care studiază, prin metode fizice, legile şi fenomenele chimice, precum şi structura combinaţiilor chimice.

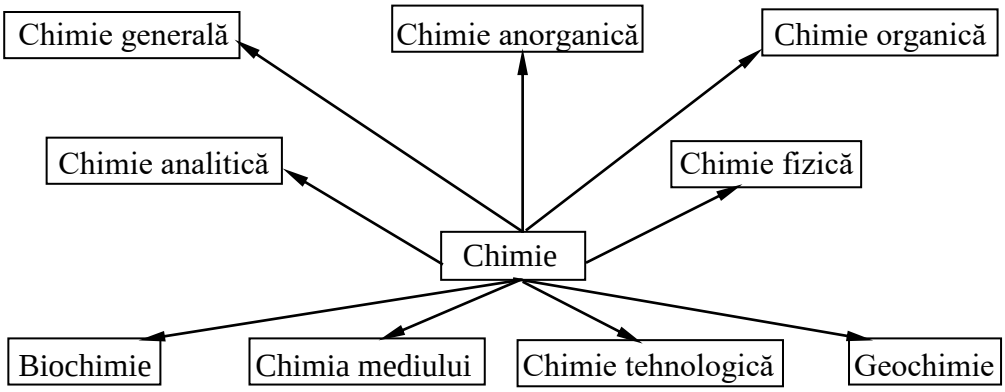
La limita dintre chimie şi biologie s-a format o altă ramură chimică de graniţă – biochimia; aceasta studiază fenomenele chimice care au loc în organismele vii, precum şi structura substanţelor care compun materia vie.

Aşadar, chimia are patru ramuri principale: chimia anorganică, chimia organică, chimia fizică şi biochimia. Din aceste ramurii, unele

domenii care reprezintă o importanţă practică deosebită, s-au dezvoltat mult, încât au devenit discipline de învăţământ de sine stătătoare şi de profundă specialitate.

Din chimia fizică s-au dezvoltat următoarele domenii: electrochimia care studiază reacţiile chimice care au loc sub influenţa curentului electric, fotochimia care studiază procesele chimice care au loc sub influenţa luminii, chimia coloizilor care se ocupă de studiul sistemelor care se caracterizează printr-o anumită mărime a particulelor componente.

Din chimia organică s-au desprins domenii deosebit de importante, ca de exemplu: chimia coloranţilor, chimia medicamentelor, chimia compuşilor macromoleculari, chimia alimentară etc.



Prin determinarea calitativă şi cantitativă a substanţelor a apărut chimia analitică, care se ocupă cu studiul compoziţiei şi structurii substanţelor. Folosind chimia în mineralogie, petrografie şi geologie s-a cristalizat un domeniu nou, al geochimiei care se ocupă cu chimia pământului.

Aplicarea cunoştinţelor teoretice ale disciplinelor chimice în scopul obţinerii diferitelor substanţe în cantităţi mari, studiul proceselor de obţinere

a acestor substanţe, al aparatelor şi instalaţiilor cu care procesul este condus a dat naştere tehnologiei chimice.

Rolul şi importanţa chimiei. Din cele mai vechi timpuri, prin evoluţia ei, chimia a influenţat progresul tehnic şi social, a ajutat dezvoltarea biologiei, medicinei, a diferitelor ramuri tehnice etc. Chimia a contribuit la cunoaşterea compoziţiei chimice şi a structurii compuşilor constituenţi ai celulei, la cunoaşterea organismelor vii, la înţelegerea dialectică a fenomenului vital.

Odată cu descoperirea substanţelor hipnotice, a antituberculoaselor, a antibioticelor şi a multor substanţe cu proprietăţi curative, s-a putut dezvolta chimioterapia, chirurgia, realizându-se progrese importante în medicină.

Cuceririle chimiei au determinat cunoaşterea rocilor, solului şi subsolului, ajutând la dezvoltarea ştiinţelor geologice. Un aport substanţial a adus chimia la dezvoltarea tehnicii prin produsele pe care le-a oferit şi le oferă. Multe materiale folosite în tehnică sunt produse chimice realizate prin sinteză, ca de exemplu: masele plastice, fibrele şi firele sintetice, combustibilii etc.

2. Materia

Tot ceea ce ne înconjoară şi acţionează asupra simţurilor noastre într-un fel sau altul se numeşte materie.

Materia este definită ca o categorie filosofică care desemnează realitatea obiectivă, dată omului prin senzaţiile lui, copiată, fotografiată, oglindită de senzaţiile noastre şi care există independent de ele. Ştiinţele naturii studiază diferite forme şi proprietăţi ale materiei.

După Engels, noţiunea de materie este considerată ca o prescurtare în care sunt cuprinse şi rezumate obiectele şi fenomenele lumii înconjurătoare, diferite din punct de vedere calitativ, dar care au proprietăţi comune.

Materia poate fi descrisă intuitiv ca fiind orice obiect sau material care ocupă spaţiu şi prezintă anumite proprietăţi fizice şi chimice. Materia se manifestă sub formă corpusculară (atomi, ioni, molecule, radicali, particule elementare) şi sub formă ondulatorie. Materia are structură contradictorie, fiind în acelaşi timp continuă şi discontinuă. Ea constituie o unitate dialectică în care se contopesc şi se exclud discontinuitatea şi continuitatea, corpusculul şi unda.

Materia este continuă sub formă de câmp (electromagnetic, gravific, nucleonic etc.) şi discontinuă sub formă de substanţă. Existenţa materiei sub formă de substanţă şi câmp este numită dualitatea corpuscular - ondulatorie a materiei.

Materia se găseşte în veşnică mişcare: nu există materie lipsită de mişcare, după cum nu există nici mişcare care să nu fie legată de o formă sau alta a materiei. Engels arăta că: „mişcarea este forma de existenţă a materiei”. Multiplele fenomene din univers nu sunt altceva decât aspecte ale materiei în mişcare. Materia şi mişcarea se găsesc într-un raport dialectic în

timp şi spaţiu, ceea ce este în concordanţă cu toate legile de conservare care privesc nu numai materia (respectiv masa), ci şi mişcarea (respectiv energia, impulsul etc.).

Mişcarea se manifestă sub forme calitativ diferenţiate, ca: mişcare mecanică, fizică, chimică, biologică şi socială. Deplasarea unui corp în spaţiu reprezintă numai una din multiplele forme de mişcare a materiei, pe când mişcarea fizică este o formă complexă a mişcării. Astfel, căldura se datorează mişcării moleculelor, lumina, mişcării fotonilor, electricitatea, mişcării electronilor. Spre deosebire de mişcarea fizică, mişcarea chimică este cauzată de mişcarea atomilor, ionilor, radicalilor şi transformarea lor. Prin mişcarea chimică a materiei se produc schimbări calitative.

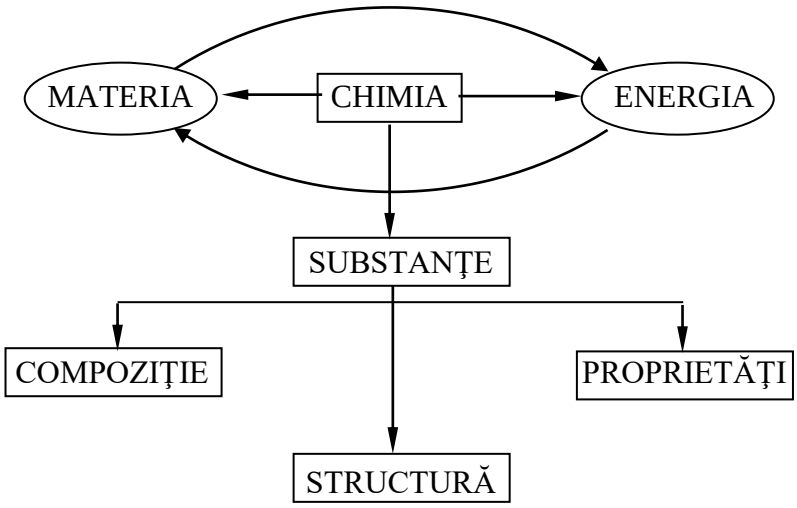
Cea mai complexă formă de mişcare este mişcarea biologică, care începe cu cele mai simple forme de viaţă ale celulei şi se termină cu formele de viaţă ale organismelor superioare. Complexitatea mişcării biologice constă în aceea că include şi celelalte forme de mişcare: mişcarea fizică şi mişcarea chimică, fără însă să se rezume la acestea. Mişcarea biologică se manifestă numai în materia vie şi se caracterizează prin autoreînoire, autodezvoltare, automultiplicare şi reproducere.

Materia este veşnică. Luată în ansamblu, materia este eternă şi infinită în timp şi spaţiu: nu are nici început şi nici sfârşit. Formele de existenţă a materiei (obiecte, corpuri, fiinţe) sunt finite: au început şi sfârşit.

Materia este unică. Unitatea materiei se reflectă în aceea că indiferent de forma şi de gradul ei de dezvoltare, la baza ei stă atomul. În dezvoltarea sa, formele de organizare a materiei şi formele de mişcare corespunzătoare trec unele în altele, ceea ce dovedeşte unitatea materiei în infinita diversitate a formelor sale. Unitatea dintre materie şi mişcare, spaţiu

şi timp stă la baza oricărei existenţe deoarece materia nu poate exista fără mişcare şi spaţiul nu poate exista fără timp.

În natură se găsesc forme concrete de materie, numite substanţe. Substanţele se caracterizează prin omogenitate şi prin compoziţie chimică constantă. Porţiunea de materie care are aceleaşi proprietăţi pe întreg cuprinsul ei este omogenă. Prin compoziţie chimică constantă se înţelege că în întreaga porţiune de materie considerată, există o singură specie de molecule, adică substanţa este pură. Deci, substanţele pure sunt alcătuite numai din molecule identice; acestea se mai numesc şi substanţe chimice. Proprietăţile fizice şi chimice ale unei substanţe pure sunt identice în toată masa ei.



Substanţele care se prezintă sub formă proprie şi volum determinat se numesc corpuri. Corpurile pot fi formate din una sau mai multe substanţe diferite. Obiectele constituite din mai multe componente sunt eterogene, ca de exemplu: lemnul, betonul, sticla; acestea se denumesc cu termenul de materiale.

Studiind substanţele, putem defini chimia ca ştiinţa care se ocupă cu:

a) compoziţia substanţelor, adică natura elementelor chimice componente;

b) structura substanţelor, adică poziţia reciprocă a elementelor în moleculă;

c) proprietăţile fizice ale substanţelor, adică acele însuşiri măsurabile care reflectă comportarea lor şi care se pot exprima şi prin valori numerice, numite constante fizice;

d) proprietăţile chimice ale substanţelor, adică transformările calitative ale substanţelor în substanţe noi;

e) răspândirea substanţelor în natură;

f) extragerea, separarea sau prepararea substanţelor;

g) utilizările substanţelor în diverse domenii.

Substanţele care prin metode chimice cunoscute nu pot fi descompuse în alte componente şi nici nu pot fi compuse din alte substanţe se numesc substanţe simple, elemente sau substanţe elementare. Acestea sunt formate dintr-un singur tip de atomi, de exemplu: cuprul, hidrogenul, azotul, calciul, etc. Deci, substanţele simple reprezintă un ansamblu de atomi identici, caracterizat prin anumite proprietăţi.

O substanţă simplă poate fi formată din unul, doi sau mai mulţi atomi de acelaşi fel, de exemplu: carbonul are molecula monoatomică, oxigenul, azotul, clorul, hidrogenul – diatomică, sulful poate avea molecula formată şi din opt atomi. Numărul substanţelor simple este relativ mic.

Substanţele compuse au molecula constituită din mai multe elemente diferite; ele pot fi descompuse în elementele constituente. O substanţă compusă rezultă printr-o reacţie de combinare. Substanţele rezultate prin combinarea a două substanţe simple se numesc substanţe compuse sau combinaţii. Numărul elementelor dintr-o combinaţie poate fi: doi, trei, patru,

cinci, uneori chiar mai mare. Numărul elementelor este foarte mic în comparaţie cu numărul substanţelor compuse.

Substanţele compuse se simbolizează prin formule chimice iar transformările calitative ale substanţelor se simbolizează prin reacţii chimice.

Răspândirea elementelor. Elementele în natură, indiferent că se găsesc sub formă de substanţe simple sau compuse, sunt răspândite în proporţii diferite. Astfel, unele elemente se găsesc în cantităţi predominante, altele se găsesc sub formă de urme. Majoritatea elementelor chimice se găsesc sub formă de combinaţii. În stare nativă se găsesc puţine elemente, şi anume: oxigenul, azotul, carbonul, sulful, argonul etc.

3. Mărimi fundamentale ale chimiei

Atomul este cea mai mică particulă de materie (10^{-10}m) care nu mai poate fi descompusă prin procedee fizico-chimice obişnuite; este format din nucleu atomic şi înveliş electronic; este neutru din punct de vedere electric.

Nucleul atomic constituie partea centrală a atomului; este de dimensiuni reduse (10^{-14}-10^{-15}m), încărcată pozitiv din punct de vedere electric (+Ze) şi deţine aproape întreaga masă a atomului; este format din **nucleoni** (protoni şi neutroni).

Învelişul electronic reprezintă spaţiul din jurul nucleului atomic în care se găsesc electronii unui atom şi care are sarcina negativă (–Ze) asigurând neutralitatea atomului.

Protonul este particulă elementară din nucleul atomic cu masa relativă 1 şi sarcina relativă +1, notată simbolic ${}^{1}_{+1}\mathrm{p}$.

Neutronul este particulă elementară din nucleul atomic cu masa relativă 1 şi neutră din punct de vedere electric, notată simbolic ${}^{1}_{0}\mathrm{n}$.

Electronul este particulă elementară cu masa relativă zero şi sarcina relativă –1, notată simbolic ${}^{1}_{-1}\mathrm{e}$ sau e^-.

Particulă	Simbol	Sarcină, C	Masă, kg
Proton	${}^{1}_{+1}\mathrm{p}$	$+1{,}60219\cdot10^{-19}$	$1{,}67265\cdot10^{-27}$
Neutron	${}^{1}_{0}\mathrm{n}$	-	$1{,}67495\cdot10^{-27}$
Electron	${}^{1}_{-1}\mathrm{e}$ sau e^-	$-1{,}60219\cdot10^{-19}$	$9{,}10943\cdot10^{-31}$

Sarcina elementară se notează cu **„e”** şi este sarcina unui proton, deci $+1{,}60219\cdot10^{-19}$C.

Numărul atomic, Z reprezintă numărul protonilor din nucleul unui atom sau sarcina nucleară; este egal cu numărul electronilor din învelişul

electronic al atomului; este numit şi număr de ordine, indicând poziţia elementului în sistemul periodic.

Numărul de masă, A reprezintă suma dintre numărul protonilor din nucleul unui atom (Z) şi numărul neutronilor din nucleu (N), deci numărul de nucleoni: A=Z+N.

Izotopi sunt specii de atomi ai aceluiaşi element chimic, care au acelaşi număr de protoni (acelaşi Z) şi număr diferit de neutroni (A diferit).

Exemple: - izotopii hidrogenului: ${}_{1}^{1}H$ (protiu), ${}_{1}^{2}H$ (deuteriu), ${}_{1}^{3}H$ (tritiu),

- izotopii carbonului: ${}_{6}^{12}C$ (98,89%), ${}_{6}^{13}C$ (1,11%), ${}_{6}^{14}C$ (urme).

Nuclidul este specia atomică a unui element chimic cu un anumit număr de protoni şi de neutroni; se reprezintă prin simbolul elementului şi prin numărul de masă, eventual şi numărul de ordine (${}_{Z}^{A}E$): ${}_{6}^{12}C$, ${}_{17}^{35}Cl$, ${}_{9}^{19}F$, etc. (nuclidul de oxigen: ${}_{8}^{16}O$ are 8 protoni şi 8 neutroni).

Elementul chimic este specia de atomi cu aceeaşi sarcină nucleară, deci acelaşi număr atomic Z (abordare submicroscopică) sau substanţa elementară a cărei atomi componenţi au acelaşi număr de sarcini nucleare (abordare macroscopică).

Unitatea atomică de masă (=u.a.m.) este unitatea de masă din fizica atomică şi reprezintă cea de-a 12-a parte din masa unui atom de carbon al nuclidului ${}_{6}^{12}C$,

$$1 \text{ u.a.m.} = m_{({}_{6}^{12}C)} = \frac{1}{12} \cdot 19{,}923 \cdot 10^{-27}\text{Kg} = 1{,}66 \cdot 10^{-27}\text{Kg}$$

Masă atomică sau **masa atomică absolută** (m_A sau A) este masa unui atom dintr-un element; se exprimă în g/atom sau Kg/atom; are valori mici, cuprinse între: 10^{-24}–10^{-22}g/atom, respectiv 10^{-27}–10^{-25}Kg/atom.

Exemple: – masa atomică a atomului de hidrogen este $m_A = 1{,}6732 \cdot 10^{-27}$Kg,

– masa atomică a atomului de carbon este $m_A=1,9923\cdot10^{-26}$Kg.

Masa atomică relativă (A_r) este mărime adimensională reprezentând numărul care arată de câte ori masa unui atom este mai mare decât a 12-a parte din masa atomică a izotopului $^{12}_{6}C$; raportul dintre masa unui atom dintr-un element (masa atomică absolută) şi a 12-a parte din masa atomică a izotopului $^{12}_{6}C$; este egală cu masa atomică exprimată în u.a.m.

$$A_r = \frac{A}{u.a.m.}$$

Exemple: – masa atomică relativă a unui atom de oxigen, $^{16}_{8}O$, este:

$$A_r = \frac{2,6564\cdot10^{-23}g}{\frac{1}{12}.1,9923\cdot10^{-23}g} = 15,99$$

– masa atomică relativă a unui atom de magneziu, $^{24}_{12}Mg$, este:

$$A_r = \frac{3,9847\cdot10^{-26}kg}{1,66\cdot10^{-27}kg} = 24,004$$

Masa atomică relativă a unui element se calculează ca media ponderată a maselor atomice relative ale izotopilor constituenţi. Elementul clor este format din 2 izotopi: $^{35}_{17}Cl$ în proporţie de 75,4% şi $^{37}_{17}Cl$ în proporţie de 24,6%. Masa atomică relativă a elementului clor este:

$$A_r(Cl) = \frac{75,4}{100}.35 + \frac{24,6}{100}.37 = 35,492$$

Masa moleculară relativă (M_r) este mărimea care arată de câte ori masa moleculei unei substanţe este mai mare decât u.a.m.; raportul dintre masa unei molecule şi a 12-a parte din masa unui atom al nuclidului $^{12}_{6}C$; este suma maselor relative ale atomilor moleculelor:

$$M_r(HCl) = A_r(H) + A_r(Cl) = 1 + 35,5 = 36,5$$

Masa relativă a unităţii structurale (F_r) reprezintă raportul dintre masa unităţii structurale a unui compus şi a 12-a parte din masa unui atom al nuclidului $^{12}_{6}C$**;** este suma maselor relative ale atomilor constituenţi ai unităţii structurale (totalitatea ionilor sau atomilor indicaţi de o formulă chimică în cazul substanţelor ionice şi macromoleculare; cea mai mică unitate structurală serveşte ca unitate ipotetică):

$$F_r(MgCl_2) = A_r(Mg) + A_r(Cl) = 24 + 2\cdot 35,5 = 95$$

Molul reprezintă cantitatea de substanţă a cărei masă, exprimată în grame, este numeric egală cu masa relativă a particulei (atom, ion, moleculă). Molul de atomi sau molecule reprezintă cantitatea dintr-o substanţă, exprimată în grame, numeric egală cu masa atomică sau moleculară şi care cuprinde $6,023\cdot 10^{23}$ atomi sau molecule. Numărul de moli (n sau ν) dintr-o cantitate de substanţă m se calculează după relaţia:

$$n = \frac{m\,(g)}{M\,(g/mol)} \text{ sau } \nu = \frac{m\,(g)}{\mu\,(g/mol)}.$$

Echivalentul atomului-gram sau moleculei-gram:

- 1 atom-gram de hidrogen = 1,00797g
- 1 atom-gram de oxigen = 15,99g
- 1 moleculă-gram de clor = 71g
- 1 moleculă –gram de HCl = 36,5g

Numărul lui Avogadro (N_A) este o constantă universală, egală cu valoarea $6,023\cdot 10^{23}$, care reprezintă numărul de particule (atomi, ioni, molecule) care se găsesc într-un mol de substanţă sau numărul de atomi din 12g de izotop de carbon $^{12}_{6}C$:

Exemple: - 1 mol de clor atomic (Cl), 35,5g Cl conţin $6,023\cdot 10^{23}$atomi,

- 1 mol de clor molecular (Cl_2), 71g Cl_2 conţin $6,023\cdot 10^{23}$ molecule,

- 1 mol de ioni de clor (Cl^-), 35,5g Cl^- conţin $6,023 \cdot 10^{23}$ ioni,
- 1 mol de acid clorhidric (HCl), 36,5g HCl conţin $6,023 \cdot 10^{23}$ molecule,
- 1 mol de clorură de sodiu (NaCl)**,** 58,5g NaCl conţin $6,023 \cdot 10^{23}$ ioni Na^+ şi $6,023 \cdot 10^{23}$ ioni Cl^-.

Masa molară (M sau μ) reprezintă raportul dintre masa şi numărul de moli ai unei probe de substanţă; unitatea de măsură este kg/mol sau g/mol; valoarea sa numerică, exprimată în g/mol, este egală cu valoarea numerică a masei atomice relative a unui element (A_r), masei moleculare relative a unui compus (M_r), masei relative a unităţii structurale a unui compus (F_r).

Volumul molar (V_m) reprezintă volumul ocupat de un mol al oricărui gaz în condiţii normale (t=0°C, p=1atm): V_m=22,4l/mol; raportul dintre volumul V şi numărul de moli n ai unei probe de substanţă: $V_m = \frac{V}{n}$**;** unitatea de măsură este m^3/mol sau l/mol.

Simbolul chimic este reprezentarea prescurtată a unui element chimic. Semnificaţia simbolului chimic**,** de exemplu Cu indică: elementul chimic cupru, un atom de cupru sau substanţa cupru.

4. Legile fundamentale ale chimiei

Legile fundamentale ale chimiei au fost elaborate în cea de a treia perioadă de dezvoltare a chimiei şi au contribuit la făurirea bazelor teoretice ale chimiei moderne. Ele au fost stabilite prin inducţie în urma multor observaţii experimentale.

4.1. Legea conservării masei substanţelor

(M.V. Lomonosov - 1748, A.L. Lavoisier - 1755)

Formularea din 1748 făcută de Lomonosov spunea că „toate schimbările care se produc în natură, se produc astfel încât atât cât se ia de la un corp, tot atât se adaugă la alt corp" sau „dacă undeva materia scade, ea creşte în altă parte".

Meritul mare în fundamentarea ştiinţifică a legii conservării masei revine lui Lavoisier care afirma că „în natură nimic nu se pierde, nimic nu se creează, ci numai se transformă".

Multe alte determinări experimentale au dus la generalizarea că „în reacţiile chimice, masa totală a produşilor de reacţie este egală cu masa reactanţilor", adică într-o reacţie chimică nu se creează şi nu dispar atomi, ei se „rearanjează" în alţi compuşi.

Exemple: - reacţia zincului cu sulful|:

$$\underset{65g}{Zn} + \underset{32g}{S} \rightarrow \underset{97g}{ZnS}$$

- reacţia zincului cu acidul clorhidric:

$$\underset{65g}{Zn} + \underset{2\cdot 36,5=73g}{2\,HCl} \rightarrow \underset{65+2\cdot 35,5=136g}{ZnCl_2} + \underset{2g}{H_2}$$

$$138g \qquad\qquad 138g$$

Această lege stă la baza formulelor, ecuaţiilor şi calculelor chimice.

4.2. Legea proporţiilor definite (L.J. Proust - 1799)

Problema raportului după care se combină elementele chimice între ele a dus la apariţia unei polemici între L.J. Proust şi C.L. Berthollet. Proust susţinea că elementele se combină în proporţii definite de greutate în timp ce Berthollet considera că elementele se pot combina în proporţii variabile. Realitatea s-a dovedit a fi de partea lui Proust, care a formulat următoarea lege: „în reacţiile chimice, substanţele se combină între ele în proporţii definite sau constante".

Aşadar, fiecare substanţă are o compoziţie constantă, indiferent de calea prin care a fost obţinută şi în orice compus chimic, elementele au un anumit raport de mase constant.

Exemplu: - reacţia hidrogenului cu oxigenul:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

În apă, H_2O, raportul dintre masa hidrogenului şi masa oxigenului este 1:8. Pentru a se forma 9g H_2O, se combină 1g hidrogen şi 8g oxigen. Dacă reacţionează 2g hidrogen cu 8g oxigen, rezultă 9g H_2O, 1g hidrogen rămânând nereacţionat (în exces). Altfel spus, în 100g H_2O se găsesc 11,11g hidrogen combinat cu 88,89g oxigen. Dacă reacţionează 11,11g hidrogen cu 90g oxigen, rezultă 100g H_2O, rămânând în exces 1,11g oxigen.

În concluzie, elementele ce intră în compoziţia substanţelor compuse au mase constante, masa produsului unei reacţii de combinare a elementelor este o constantă, raportul dintre masele elementelor care se combină este constant şi dacă unul dintre reactanţi este în exces, atunci excesul rămâne nereacţionat.

4.3. Legea proporţiilor multiple (J. Dalton - 1804)

În 1804, J. Dalton a formulat legea proporţiilor multiple, şi anume: „când două elemente chimice pot forma între ele mai multe combinaţii,

diferitele mase ale unui element care se combină cu aceeaşi masă a celuilalt element, se găsesc întotdeauna în raporturi de numere întregi şi mici".

Exemplul 1 – Reacţia carbonului cu oxigenul ⇒ monoxid de carbon şi dioxid de carbon:

$$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO \qquad\qquad C + O_2 \rightarrow CO_2$$

$$12g \quad 16g \quad 28g \qquad\qquad 12g \quad 32g \quad 44g$$

Raportul cantităţilor de oxigen care se combină cu aceeaşi cantitate de carbon este un număr întreg şi mic: $\frac{32g}{16g} = 2$.

Exemplul 2 – Reacţia hidrogenului cu oxigenul ⇒ apă şi apă oxigenată:

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \qquad\qquad H_2 + O_2 \rightarrow H_2O_2$$

$$2g \quad 16g \quad 18g \qquad\qquad 2g \quad 32g \quad 34g$$

Raportul cantităţilor de oxigen (32g, respectiv 16g) care se combină cu aceeaşi cantitate de hidrogen (2g) este un număr întreg şi mic: $\frac{32g}{16g} = 2$.

4.4. Legea proporţiilor echivalente (K.F. Wenzel, J.B. Richter - 1791)

O consecinţă importantă a legii proporţiilor definite şi a legii proporţiilor multiple este noţiunea de echivalent gram şi legea proporţiilor echivalente.

Echivalentul chimic sau echivalentul gram reprezintă cantitatea exprimată în grame dintr-un element sau dintr-o substanţă compusă, care, după caz, reacţionează sau înlocuieşte 1g de hidrogen sau 8g de oxigen. Toate substanţele chimice au echivalentul lor chimic. Pentru elemente, echivalentul chimic rezultă din raportul dintre masa atomică şi valenţă:

$$E_{Na} = \frac{23}{1} = 23g \qquad\qquad E_{Ca} = \frac{40}{2} = 20g$$

Dacă un element apare în compuşii chimici în mai multe stări de valenţă, el are mai mulţi echivalenţi chimici, de exemplu:

$$E_{Fe(II)}=\frac{56}{2}=28g \qquad E_{Fe(III)}=\frac{56}{3}=18,6g$$

Pentru un oxid, echivalentul gram este dat de raportul dintre masa moleculară a oxidului şi numărul atomilor de metal înmulţit cu valenţa metalului:

$$E_{CaO}=\frac{56}{1\cdot 2}=28g \qquad E_{Al_2O_3}=\frac{102}{2\cdot 3}=17g$$

În cazul acizilor, echivalentul chimic reprezintă raportul dintre masa moleculară a acidului şi numărul de atomi de hidrogen ionizabili:

$$E_{HCl}=\frac{36,5}{1}=36,5g \qquad E_{H_2SO_4}=\frac{98}{2}=49g$$

În cazul bazelor, echivalentul chimic reprezintă raportul dintre masa moleculară a bazei şi numărul anionilor hidroxil eliberaţi prin ionizare:

$$E_{NaOH}=\frac{40}{1}=40g \qquad E_{Ca(OH)_2}=\frac{74}{2}=37g$$

Pentru o sare, echivalentul gram este dat de raportul dintre masa moleculară şi numărul atomilor de metal înmulţit cu valenţa metalului:

$$E_{NaCl}=\frac{58,5}{1\cdot 1}=58,5g \qquad E_{CuSO_4}=\frac{160}{1\cdot 2}=80g$$

În unele reacţii chimice, cum sunt cele de oxido-reducere, echivalentul gram este dat de raportul dintre masa moleculară a agentului oxidant sau reducător şi numărul de electroni transferaţi. De exemplu, în reacţia:

$$2\,Al + 6\,HCl \rightarrow 2\,AlCl_3 + 3\,H_2$$

echivalentul gram al Al este:

$$E_{Al}=\frac{27}{3}=9g$$

pentru că sunt cedaţi 3 electroni.

În cazul reacţiei dintre substanţele A (masa m_A) şi B (masa m_B), legea echivalenţilor stabileşte:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{E_A}{E_B}$$

adică raportul maselor substanţelor care reacţionează este egal cu raportul echivalenţilor gram ai celor două substanţe. Rezultă imediat că toate reacţiile chimice se desfăşoară echivalent la echivalent.

4.5. Legea acţiunii maselor (Guldberg – Waage, 1867)

Pentru o reacţie de echilibru:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

raportul dintre produsul concentraţiilor produşilor de reacţie şi produsul concentraţiilor reactanţilor este o constantă (la o temperatură dată), numită constantă de echilibru (K):

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

4.6. Legea volumelor constante (J.L. Gay Lussac - 1808)

Studiind reacţiile gazelor, din observaţii experimentale, în 1808, Gay Lussac a formulat următoarea concluzie: „suma volumelor substanţelor gazoase rezultate dintr-o reacţie, în fază gazoasă, este mai mică sau cel mult egală (niciodată mai mare) cu suma volumelor substanţelor intrate în reacţie”. Această concluzie, cunoscută ca legea lui Gay-Lussac, a fost formulată ulterior astfel: „când două gaze se combină, între volumele lor, cât şi între fiecare din volumele gazelor reactante şi volumul substanţei gazoase rezultate, există un raport simplu de numere întregi şi mici, volumele fiind măsurate la aceeaşi presiune şi temperatură”.

Exemplu: – În reacţia de obţinere a acidului clorhidric din elemente:

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g)$$

1mol H_2 (un volum) se combină cu 1mol Cl_2 (un volum) şi rezultă 2moli HCl (două volume).

$$\frac{V_{H_2}}{V_{Cl_2}} = \frac{1}{1} \qquad \frac{V_{H_2}}{V_{HCl}} = \frac{1}{2} \qquad \frac{V_{Cl_2}}{V_{HCl}} = \frac{1}{2}$$

Deci, volumul substanţelor simple, gazoase, care se combină, se află între ele şi faţă de volumul substanţei compuse gazoase rezultate, într-un raport de numere întregi şi mici, dacă sunt măsurate în aceleaşi condiţii de temperatură şi presiune.

4.7. Legea lui Avogadro (Amedeo Avogadro - 1814)

Urmărind să explice legea lui Gay-Lussac, în 1814, fizicianul italian Avogadro a enunţat următoarea ipoteză, după care particulele cele mai mici care alcătuiesc substanţele gazoase, ca oxigenul, hidrogenul, clorul, azotul nu sunt atomi, ci molecule, care la rândul lor sunt compuse din câte doi atomi identici.

Din ipoteza lui Avogadro, se deduce legea care poartă numele său, şi anume: „Volume egale de gaze identice sau diferite în aceleaşi condiţii de temperatură şi presiune conţin un număr egal de molecule”.

Cu ajutorul legii lui Avogadro, s-a dovedit biatomicitatea unor molecule de gaze (H_2, Cl_2, O_2, N_2 etc.), monoatomicitatea moleculelor gazelor rare (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) şi s-a introdus volumul molar (V_m):

$$V_m = 22{,}414 l/mol$$

Numărul lui Avogadro (N_A) este mărime dimensională ce are mai multe semnificaţii, el reprezentând:

- numărul de molecule cuprins într-un volum molar de gaz, în condiţii normale,

- numărul de molecule cuprins într-un mol de substanţă, independent de temperatură şi de starea de agregare,
- numărul de atomi cuprins într-un atom-gram din orice element, independent de temperatură şi de starea de agregare,
- numărul de ioni cuprins într-un ion-gram.

Numărul lui Avogadro are valoarea: $N_A=6,023\cdot10^{23}$ particule/mol.

În concluzie, un mol din orice gaz sau din orice substanţă care poate fi transformată în stare gazoasă fără descompunere în condiţii normale (temperatura: 0ºC=273K şi presiunea: 1atm=760mm coloană de Hg) ocupă acelaşi volum (volumul molar) şi conţine acelaşi număr de particule (numărul lui Avogadro).

5. Atomul şi structura sa

Încă din antichitate s-a pus problema găsirii celei mai mici părţi în care se poate diviza materia. Filozofii greci, în frunte cu Democrit, afirmau că lumea înconjurătoare este alcătuită din atomi, adică din particule indivizibile şi veşnice (în limba greacă, atomos înseamnă indivizibil).

În 1803, J. Dalton, fizician şi chimist englez, a elaborat o teorie atomică proprie care explică legea proporţiilor multiple afirmând că din moment ce substanţele se combină numai în proporţii integrale, atomii trebuie să existe la baza materiei.

În secolul al XIX-lea s-au făcut progrese în concepţia atomistă prin descoperirea radioactivităţii naturale (A.H. Becquerel, în 1896; premiul Nobel pentru fizică în 1903) şi descoperirea electronului (J.J. Thomson, în 1897; premiul Nobel pentru fizică în 1906).

Despre fizica atomică în sens propriu se poate vorbi abia de la începutul secolului XX, când au fost elaborate primele modele atomice:

– 1904 – J.J. Thomson – „cozonac cu stafide" – atomul era reprezentat ca o sferă cu sarcină electrică pozitivă distribuită în tot volumul, iar în aceasta „înoată" electronii negativi.

– 1911 – E. Rutherford (premiul Nobel pentru chimie în 1908) – modelul planetar – atomul are în centrul său nucleul, încărcat pozitiv, de dimensiuni reduse şi care conţine practic toată masa atomului, în jurul căruia se rotesc pe orbite circulare electronii, aflaţi în număr egal cu sarcinile pozitive din nucleu (analogie: Soare = nucleu, planete = electroni).

– 1913 – Niels Bohr (premiul Nobel pentru fizică în 1922) – pentru atomul de hidrogen preia modelul planetar al lui Rutherford, căruia îi aplică teoria cuantelor.

– 1915 – A. Sommerfeld „perfecţionează” modelul lui Bohr.

– după 1925 – modelul ondulatoriu staţionar – elaborat ca urmare a rezultatelor cercetărilor unor renumiţi fizicieni, laureaţi ai premiului Nobel: L. de Broglie(1929), W. Heisenberg (1932), E. Schrödinger (1933).

Fizica clasică → **Structura atomului** ← **Fizica cuantică**

Fizica clasică:

– domeniu macroscopic → lumea de zi cu zi.

– mecanica newtoniană → descrierea completă a stării unui sistem înseamnă cunoaşterea la un moment dat a tuturor coordonatelor şi vitezelor acestuia.

Fizica cuantică:

– domeniu submicroscopic → atomic (10^{-10}m), nuclear (10^{-14}m).

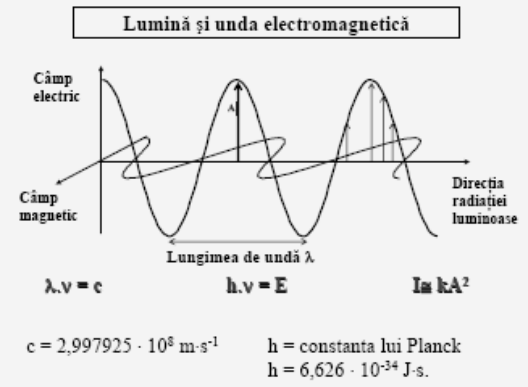
– mecanica cuantică → variaţia parametrilor fizici se face în salturi; operează cu metode statistice şi de probabilitate.

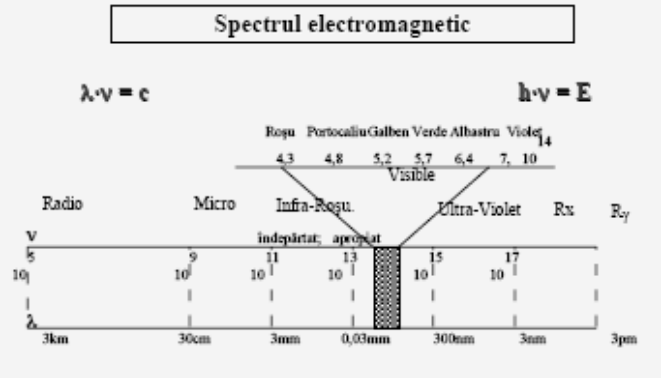
În lumea atomului există un univers în miniatură. Atomul reprezintă o întreagă lume în care „locuitorii” se comportă într-un mod cu totul neobişnuit şi foarte complex.

În 1900, M. Planck (premiul Nobel pentru fizică în 1918) face primul pas în formularea teoriei cuantelor. El afirma că radiaţia electromagnetică poate fi emisă numai sub formă de „porţii finite” sau „pachete” de dimensiuni bine definite, pe care le-a numit cuante.

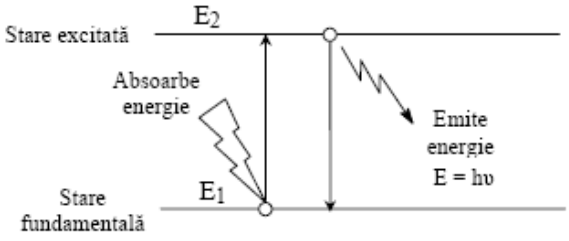
În 1905, A. Einstein (premiul Nobel pentru fizică în 1921) postula cuanta de lumină, explicând efectul fotoelectric; lumina se comportă ca un ansamblu de particule şi, de aceea, poate elibera prin impact electronii din stratul superficial al unui obiect metalic; mai târziu, particula de lumină va fi numită foton. O cuantă de lumină nu este o cantitate constantă, valoarea ei

fiind proporţională cu frecvenţa υ radiaţiei emise sau absorbite. Cuanta elementară de energie, ε, este cantitatea minimă, indivizibilă de energie cu frecvenţa υ, care poate exista: $\varepsilon = h \cdot \upsilon$ (h este constanta lui Planck, constantă universală cu valoarea $6{,}63 \cdot 10^{-34} J \cdot s$).





Când un atom absoarbe energie luminoasă, electrică sau termică, el trece dintr-o stare de energie E_1 în altă stare de energie E_2, mai bogată decât prima. Când atomul emite energie, fenomenul este invers, după cum se vede în figura de mai jos :



Diferenţa de energie dintre cele două stări ale atomului este egală cu energia emisă sau absorbită:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

Cantitatea aceasta de energie este proporţională cu frecvenţa ν a luminii înmulţită cu constanta lui Planck.

Energia luminoasă emisă sau absorbită de un număr mai mare de particule care trec de la o stare energetică la alta, este un multiplu al cuantei elementare:

$$E = nh\nu$$

n = 1, 2, 3, ...

Schimburile de energie între materie şi radiaţia de frecvenţă υ se produc prin cantităţi discrete numite cuante de energie hυ.

Undele electromagnetice se comportă câteodată ca particulele materiale. Ele pot extrage electroni materiei, acest fenomen fiind numit efect fotoelectric. Aceste particule materiale sunt fotoni. Unda electromagnetică prezintă în acelaşi timp proprietăţi de undă şi de particulă materială:

$$E = h\upsilon$$

şi

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

ceea ce indică că radiaţia electromagnetică, deci şi lumina, este de natură dualistă (undă – corpuscul).

Când un atom absoarbe o radiaţie de frecvenţă υ, energia corespunzătoare hυ este transferată atomului, ca atare el trece într-o stare excitată de energie E* = E + hυ:

$$\text{Atom} + \text{Foton} \rightarrow \text{Atom excitat}$$

Când un atom emite o radiaţie de frecvenţă υ, el trece într-o stare energetică inferioară, E = E* – hυ:

$$\text{Atomul excitat} \rightarrow \text{Atom} + \text{Foton}$$

Aceste schimburi de fotoni au loc la frecvenţe caracteristice, în funcţie de natura atomului considerat. Ele constituie spectrele atomului.

Spectrul atomului de hidrogen

Modele atomice

Din punct de vedere chimic, atomii pot fi consideraţi particule elementare de substanţă. Numeroase argumente ştiinţifice din domeniul fizicii şi chimiei acumulate la sfârşitul secolului al XIX-lea şi începutul secolului al XX-lea (descărcările electrice în gaze rarefiate, descoperirea radioactivităţii naturale, descoperirea radiaţiilor X) au dovedit că atomul este neutru din punct de vedere electric şi are o structură complexă, fiind constituit dintr-un nucleu cu sarcină pozitivă şi un înveliş electronic.

Explicarea datelor experimentale, asociată cu prevederea unor noi comportări, au permis elaborarea unor modele atomice cu rolul de a reda o imagine concretă a atomului, cu părţile lui principale: nucleul şi învelişul electronic şi de a permite calculul matematic al tuturor caracteristicilor sale. Au fost propuse mai multe modele atomice, însă primul model dinamic fundamentat ştiinţific este modelul atomic al lui Niels Bohr (1913), valabil numai pentru cel mai simplu atom, atomul de hidrogen.

5.1 Modelul atomic al lui Thomson

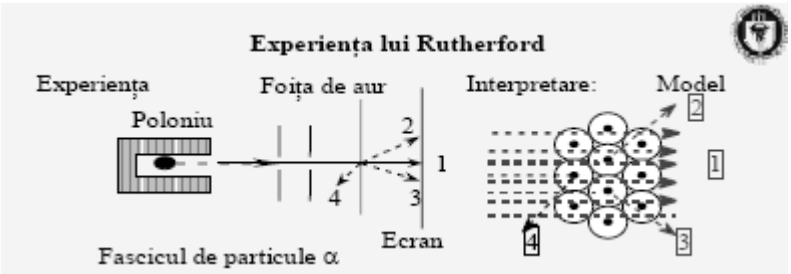
Modelul atomic al lui Thomson constituie prima ipoteză cu privire la structura atomului emisă în 1904 şi este cunoscută sub numele de modelul static al atomului. În această ipoteză, atomul este conceput ca o sferă

încărcată cu sarcini electrice pozitive în care se găsesc încorporaţi electronii în aşa fel încât atomul să fie neutru din punct de vedere electric.

5.2 Modelul atomic al lui Rutherford

Modelul atomic al lui Rutherford a fost emis în 1911 şi este cunoscut sub numele de modelul planetar al atomului.

Propunerea modelului atomic planetar s-a făcut în urma observaţiilor realizate cu ocazia unor experimente care urmăreau efectul bombardării unor foiţe de metale grele cu radiaţii α (ioni de He^{2+}):



În experienţă se folosea un tub de sticlă vidat cu pereţii acoperiţi cu o substanţă fluorescentă (ZnS), în interiorul căruia se găsea o sare de radiu. În calea fasciculului se punea o foiţă metalică şi după scintilaţiile produse de peretele fluorescent, se constata că cea mai mare parte a fluxului de raze străbat foiţa metalică, altă parte era deviată puţin în drumul său rectiliniu iar o mică parte a acestui flux era deviată cu un unghi de 90^0 până la 180^0.

Deci, s-a constatat difuzia şi devierea particulelor α prin foiţe subţiri de metale grele, considerându-se că respingerea particulelor α (conform direcţiei 4 din figură) este cauzată de impactul cu o zonă de sarcini pozitive care conţine cea mai mare parte din masa atomului de metal greu (nucleul). Trecerea celor mai multe particule α nedeviate (conform direcţiei 1 din figură) prin foiţa metalică se datorează faptului că zona din jurul nucleului unui atom este aproape „goală” iar devierea mică a unor particule (conform

direcţiilor 2 şi 3 din figură) se explică prin respingerea electrostatică produsă de nucleele metalului greu, care nu sunt ciocnite de aceste particule.

S-a ajuns la concluzia că materia are structură lacunară, atomii fiind constituiţi din nuclee pozitive, dispuse în centrul atomilor, în jurul lor rotindu-se pe orbite circulare electronii (cu sarcină negativă, în număr egal cu sarcinile pozitive din nucleu), la fel ca planetele în jurul Soarelui.

Razele atomilor s-au găsit de ordinul 10^{-10}m iar pentru razele nucleelor s-au găsit valori de 10^{-14}-10^{-15}m.

Din experienţa lui Rutherford s-au putut trage următoarele concluzii:

- atomii sunt alcătuiţi dintr-un nucleu central, foarte dens şi încărcat cu sarcini electrice pozitive;
- în jurul nucleului gravitează electronii, pe orbite proprii, în număr egal cu sarcinile pozitive ale nucleului;
- între electroni şi nucleu acţionează forţe de atracţie de tip coulombian;
- forţa de atracţie coulombiană este echilibrată de forţa centrifugă de menţinere a electronilor pe orbita proprie.

Deficienţa modelului atomic constă în imposibilitate explicării stabilităţii atomului. Conceput potrivit legilor mecanicii clasice, modelul lui Rutherford nu putea răspunde la următoarea întrebare: „De ce nu cad electronii la un moment dat pe nucleu, ştiut fiind că o sarcină electrică în mişcare accelerată pierde continuu din energia sa prin radiaţie electromagnetică?”.

Aşadar, teoria lui Rutherford vine în contradicţie cu electrodinamica clasică, potrivit căreia orice particulă care se roteşte pe un cerc de rază r, pierde din energie sub formă de radiaţii. Acest lucru ar însemna că un electron, emiţând radiaţii luminoase se apropie de nucleu şi se ciocneşte cu nucleul. În aceste condiţii, lungimile de undă ale radiaţiilor emise de

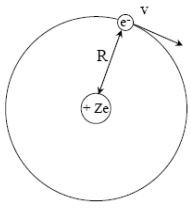
electron s-ar schimba continuu şi s-ar obţine un spectru continuu, ceea ce nu concordă cu realitatea.

5.3 Modelul atomic al lui Bohr

Modelul atomic al lui Niels Bohr (1913) porneşte de la ideea că atomul este indefinit stabil în timp, fără să emită energie iar dacă emite sau absoarbe energie, aceasta ia numai anumite valori, ce corespund liniilor caracteristice din spectru. Din această cauză, Niels Bohr apelează la teoria lui Max Planck, conform căreia energia este şi ea discontinuă, ca şi masa, fiind alcătuită din cuante elementare $h\nu$, a căror mărime depinde de frecvenţa ν la care se produce emisia sau absorbţia de energie şi h este o constantă universală, constanta lui Planck, reprezentând cuanta elementară de acţiune.

Modelul atomic al lui Bohr se bazează pe două ipoteze:

1) în atomii neexcitaţi, electronii se mişcă în jurul nucleului pe anumite orbite circulare, numite orbite permise sau staţionare. Electronul se menţine pe orbită datorită compensării forţei centrifuge cu forţa de atracţie coulombiană, după cum este reprezentat în figură:



Mişcarea electronului pe orbita circulară permisă,
în câmpul de atracţie al nucleului Ze

2) în mişcarea sa pe orbita permisă, electronul nu emite si nici nu absoarbe energie. Atomul poate absorbi sau emite energie radiantă de o anumită frecventă, numai discontinuu, corespunzând unor tranziţii electronice care dau naştere liniilor spectrale.

Din multitudinea de traiectorii circulare posibile, electronul se roteşte în jurul nucleului, numai pe orbitele permise. După Bohr, orbitele permise sunt acele orbite ale căror momente cinetice, moment unghiular de rotaţie de mişcare al electronului, sunt multiplii n ai constantei lui Planck:

$$2\pi mvr = nh \Rightarrow v = \frac{nh}{2\pi mr}$$

unde: m – masa electronului ($9{,}1\cdot 10^{-28}$g), v – viteza tangenţială a electronului în mişcare, r – raza orbitei circulare. Această relaţie este cunoscută sub numele de condiţia de cuantificare a orbitelor permise, n fiind numărul cuantic principal.

Totodată, se egalează forţa de atracţie coulombiană dintre electroni şi nucleu cu forţa centrifugă de menţinere a electronilor pe orbita circulară.

Forţa de atracţie electrostatică se exprimă prin relaţia:

$$F_{atr} = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{q_1\cdot q_2}{d^2}$$

unde q_1 si q_2 sunt sarcinile electrice, d - distanta dintre sarcini, ε_o este permitivitatea absolută a vidului. Când q_1 este sarcina electronului (e), q_2 este sarcina nucleului (Ze) şi d este raza orbitei r, formula devine:

$$F_{atr} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{Ze^2}{r^2}$$

Forţa centrifugă este dată de relaţia:

$$F_{centrifuga} = \frac{mv^2}{r}$$

Prin egalarea forţei centrifuge cu forţa de atracţie se obţine condiţia de echilibru dinamic al electronului, pe o orbită circulară, staţionară:

$$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{Ze^2}{r^2}=\frac{mv^2}{r}$$

Deci: $\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{Ze^2}{r^2}=\frac{m(\frac{nh}{2\pi mr})^2}{r}\Rightarrow r=\frac{n^2h^2}{\pi\varepsilon_0 mZe^2}=n^2\frac{h^2}{\pi\varepsilon_0 mZe^2}=n^2a_0$

Se observă că raza orbitei (r) este funcţie de numărul cuantic principal (n).

– prima rază Bohr:

$$a_0=\frac{h^2}{\pi\varepsilon_0 mZe^2}==0{,}529\cdot10^{-8}\text{cm}=0{,}529\text{Å}$$

Starea de energie minimă în atom se numeşte stare fundamentală. Toate celelalte stări ale atomului cu energii superioare se numesc stări excitate.

Energia totală: $E=E_c+E_p=\frac{mv^2}{2}-\frac{Ze^2}{r}=\frac{Ze^2}{2r}-\frac{Ze^2}{r}=-\frac{Ze^2}{2r}=\frac{1}{2}Ep$

$$E=-\frac{Ze^2}{2r}=-\frac{2\pi^2mZ^2e^4}{n^2h^2}=-\frac{2\pi^2mZ^2e^4}{h^2}\frac{1}{n^2}=\frac{E_0}{n^2}$$

Se vede că energia totală (E) este funcţie de numărul cuantic principal (n).

- energia stării fundamentale

$$E_0=-\frac{2\pi^2mZ^2e^4}{h^2}=-\frac{2\cdot3{,}14^2\cdot(9{,}1\cdot10^{-28}\text{g})\cdot1^2\cdot(4{,}8\cdot10^{-10}\text{ues})^4}{(6{,}62\cdot10^{-27}\text{erg}\cdot\text{s})^2}$$

$$=-2173{,}6\cdot10^{-14}\text{ergi}=\frac{-2173{,}6\cdot10^{-14}}{1{,}6\cdot10^{-12}}\text{eV}=-13{,}6\text{eV}$$

Prin absorbţie de energie cuantificată ($h\nu$), electronul efectuează o tranziţie de pe un nivel de energie joasă (E_1) pe un nivel de energie superioară (E_2):

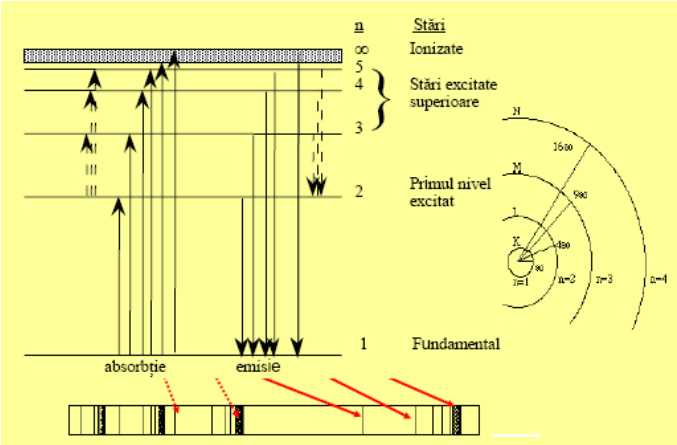
$$h\nu=E_2-E_1$$

În stare excitată, atomul nu este stabil şi electronul revine în starea iniţială prin emisia unei cuante de energie egală cu cea absorbită.

$$\frac{hc}{\lambda} = -\frac{2\pi^2 mZ^2e^4}{h^2}\frac{1}{n_2^2} + \frac{2\pi^2 mZ^2e^4}{h^2}\frac{1}{n_1^2} \Rightarrow hc\tilde{\nu} = \frac{2\pi^2 mZ^2e^4}{h^2}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

$$\Rightarrow \tilde{\nu} = \frac{2\pi^2 mZ^2e^4}{h^3 c}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = RZ^2\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$ - formula lui Balmer

Constanta Rydberg: $R_{calc} = \frac{2\pi^2 mZ^2e^4}{h^3 c} = 109737 cm^{-1}$.



În spectrul atomului de hidrogen, apar următoarele serii spectrale: Lyman (n_1=1), Balmer (n_1=2), Paschen (n_1=3), Brackett (n_1=4) şi Pfund (n_1=5) etc.

Prima tranziţie posibilă în spectru corespunde tranziţiei electronului de pe ultimul nivel ocupat pe primul nivel liber; acestei tranziţii îi corespunde linia de rezonanţă. Limita unei serii spectrale se obţine când $n_2 \to \infty$; atunci: $\tilde{\nu} = \frac{R}{n_1^2}$ şi conduce la valoarea energiei de ionizare:

$$E_{ionizare} = hc\frac{R}{n_1^2}.$$

Modelul Bohr nu conduce la valoarea exactă a constantei lui Rydberg. Pentru a obţine valoarea corectă a constantei lui Rydberg se ţine seama de corecţia de antrenare a nucleului (se ţine seama de mişcarea electronilor şi a nucleului în jurul centrului de greutate).

$$r = r_n + r_e \Rightarrow (r - r_e)M = r_e m \Rightarrow r_e = \frac{rM}{M+m}$$

$$r_n M = r_e m \Rightarrow r_n M = (r - r_n)m \Rightarrow r_n = \frac{rm}{M+m}$$

Masa redusă a atomului: $\mu = \frac{mM}{m+M}$

$$R_{exp} = \frac{2\pi^2 \mu Z^2 e^4}{h^3 c} = \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^3 c} \cdot \frac{M}{m+M} = 109737 \cdot \frac{1}{1+\frac{1}{1836}} = 109676 cm^{-1}$$

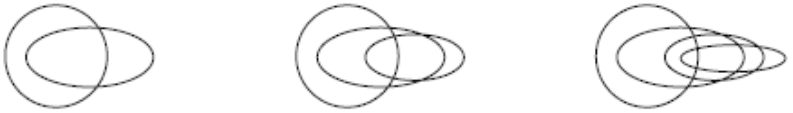
Deficienţa modelului atomic al lui Bohr constă în posibilitatea explicării spectrelor de emisie si energiei de ionizare numai pentru sistemele monoelectronice (atomul de hidrogen şi ioni hidrogenoizi: He^+, Li^{2+}, Be^{3+}). Modelul lui Bohr nu explică spectrele atomilor cu mai mulţi electroni şi structura de multipleţi a seriilor spectrale (existenţa liniilor cu frecvenţe apropiate).

5.4 Modelul atomic al lui Sommerfeld

Odată cu mărirea puterii de rezoluţie a spectrografelor, s-a constatat că spectrul atomului de hidrogen conţine mai multe linii spectrale decât puteau fi explicate de teoria lui Bohr.

În anul 1915, fizicianul german Arnold Sommerfeld, a dezvoltat modelul atomic al lui Bohr, elaborând modelul Bohr-Sommerfeld, pentru a explica structura fină a liniilor din seriile spectrale ale hidrogenului. El a presupus că orbitele staţionare descrise de electron în jurul nucleului atomic sunt nu numai circulare, ci şi eliptice.

În modelul atomic Bohr-Sommerfeld, unei orbite circulare cu numărul cuantic principal n, îi corespund (n-1) orbite staţionare eliptice. În consecinţă, fiecare orbită circulară a lui Bohr se descompune în (n-1) elipse cu excentricităţi diferite, rezultând o familie de orbite pentru fiecare număr cuantic principal n>1. Orbita cu l=0 are o simetrie circulară în timp ce orbitele cu l=1, 2,... n-1 au o simetrie eliptică.



n = 2, l = 0,1 n = 3, l = 0,1,2 n = 4, l = 0,1,2,3

Pentru caracterizarea traiectoriei eliptice descrise de un electron în mişcarea sa în jurul nucleului, Sommerfeld a arătat necesitatea introducerii a încă unui număr cuantic, deoarece alegerea elipselor corespunzătoare stărilor staţionare nu se poate face după o singură condiţie de cuantificare. În cadrul teoriei lui Sommerfeld, momentul cinetic al electronului nu mai este dat de numărul cuantic principal n, ci de relaţia:

$$2\pi m \cdot v \cdot r = l \cdot h \Rightarrow v = \frac{l \cdot h}{2\pi m \cdot r}$$

în care l are semnificaţia de număr cuantic secundar, poate lua valorile 0, 1, 2, …, (n-1) şi determină semiaxa mică (b) şi excentricitatea elipsei conform relaţiei:

$$\frac{b}{a} = \frac{l+1}{n}$$

Spre deosebire de numărul cuantic secundar, numărul cuantic principal n determină semiaxa mare (a) a orbitei electronice staţionare:

$$a = n^2 \cdot \frac{h^2}{4\pi^2 m Z e^2}$$

cât şi energia ei:

$$E = -\frac{Ze^2}{2a} = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^2}$$

În general, pentru un anumit număr cuantic principal n sunt posibile n orbite electronice distincte din punct de vedere geometric. De exemplu, pentru n=4, l poate lua valorile 3, 2, 1, 0 şi deci există patru traiectorii posibile: trei elipse corespunzând la l=0, l=1, l=2 şi un cerc ce corespunde la valoarea l=3. Folosind notaţia consacrată, numărul cuantic principal este urmat de una din literele s, p, d, f, ..; pentru l=0 se foloseşte simbolul s, pentru l=1, simbolul p, pentru l=2, litera d şi pentru l=3, litera f.

Deoarece energia electronului depinde numai de numărul cuantic principal, fiecărei valori a lui n îi corespund n stări caracterizate prin aceeaşi energie totală, adică avem o stare energetică n ori degenerată. Orbitele care au aceleaşi valori pentru n, a şi E formează o familie iar electronii respectivi, un strat electronic.

În sistemele atomice, degenerarea poate fi ridicată dacă electronul nu se mişcă într-un câmp electric de simetrie sferică (atomi cu mai mulţi electroni) sau când atomul este introdus în câmpuri magnetice sau electrice. În aceste cazuri, orice nivel energetic n este scindat într-un număr de subnivele egal cu numărul orbitelor corespunzătoare. Chiar şi în cazul atomului de hidrogen poate fi ridicată degenerarea din cauza unui efect relativist. Pe o orbită eliptică, viteza electronului este mai mare în apropierea nucleului, ceea ce determină o creştere a masei. Din această cauză, elipsele nu se mai închid exact, ci efectuează o mişcare de precesie în jurul nucleului. Ca rezultat, nivelele degenerate se descompun în subnivele (în funcţie de excentricitatea orbitei eliptice) cu un conţinut de energie puţin diferit. Aceasta este aşa-numita corecţie relativistă, pe baza căreia Sommerfeld a încercat să explice structura fină a liniilor spectrale.

În mişcarea sa pe orbită, electronul echivalează cu un mic curent circular ce creează un câmp magnetic. Momentul magnetic datorat mişcării electronului pe orbită se numeşte moment magnetic orbital (μ_l). Momentul magnetic orbital este perpendicular pe planul orbitei electronice şi coliniar cu momentul cinetic orbital. Valoarea momentului magnetic orbital este un multiplu întreg al magnetonului Bohr (μ_B):

$$\mu_l = l \cdot \mu_B$$

Dacă atomii se introduc într-un câmp magnetic sau electric exterior, orientarea momentelor în aceste câmpuri nu se face la întâmplare. Există o cuantificare a orientării sau o cuantificare în spaţiu. Orientarea acestuia în câmpul magnetic exterior H se face numai sub anumite unghiuri α. Valorile unghiului α sunt cele pentru care proiecţia momentului cinetic orbital pe direcţia câmpului exterior este un multiplu întreg al constantei lui Planck, adică:

$$p_l \cdot \cos\alpha = m \cdot \frac{h}{2\pi}$$

în care m este numărul cuantic magnetic, care fixează orientarea orbitei electronice faţă de câmpul H. Deoarece cosα are valori cuprinse între +1 şi –1 iar $p_l = l \cdot \frac{h}{2\pi}$ înseamnă că numărul cuantic magnetic m este cuprins între –l şi +l, adică în total (2l+1) valori distincte.

Când atomul se găseşte în afara acţiunii unor factori perturbatori, cum este câmpul magnetic, toate orientările momentelor orbitale ale electronului sunt echivalente, respectiv toate stările cu numere cuantice magnetice diferite sunt degenerate (au aceeaşi energie). Dimpotrivă, când atomul se află în câmp magnetic, nivelele cu numărul cuantic secundar l se descompun în (2l+1) subnivele, fiecare cu număr cuantic magnetic diferit.

Prin introducerea numărului cuantic magnetic a fost posibilă interpretarea scindării liniilor spectrale emise de un atom în câmp magnetic (efect Zeeman - 1889).

Pentru a explica structura fină de multipleţi (dubleţi, tripleţi etc.) a liniilor spectrale, S. Goudsmidt şi G.F. Uhlenbeck (1925) au emis ipoteza că electronul, în afara mişcării de rotaţie în jurul nucleului, se roteşte şi în jurul axei proprii. La această rotaţie, momentul cantităţii de mişcare (moment cinetic de spin) este dat de relaţia:

$$p_s = s \cdot \frac{h}{2\pi}$$

în care $s = \frac{1}{2}$ este numărul cuantic de spin. Momentul de spin poate avea două orientări faţă de momentul orbital sau faţă de un câmp exterior, corespunzând la valori $\pm\frac{1}{2}$ ale numărului cuantic magnetic de spin.

Conform principiului de excluziune al lui Pauli, într-un atom nu sunt doi electroni care să aibă toate numerele cuantice identice. Ţinând seama de acest principiu şi de valorile posibile ale numerelor cuantice, se poate arăta modul de repartiţie a electronilor pe straturi (nivele) şi substraturi (subnivele), în toţi atomii elementelor chimice.

Aşadar, pentru caracterizarea mişcării electronului, Sommerfeld a utilizat următoarele numere cuantice: n – principal, l - secundar (azimutal sau orbital), s - de spin şi m - magnetic.

Numărul cuantic principal indică semiaxa mare a orbitei eliptice; ia valori 1, 2, 3, 4, ... n sau $l \leq n \leq \infty$ şi reprezintă straturile electronice K, L, M, N, O, P, Q. În esenţă, el determină atât energia totală a electronului care ocupă un orbital, cât şi dimensiunea orbitalului. Numărul maxim de

electroni ce corespund unui strat cu număr cuantic principal n este dat de relaţia:

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2 \cdot l + 1) = 2(1 + 3 + ... + 2n - 1) = 2n^2$$

Numărul cuantic secundar (orbital, azimutal) indică semiaxa mică a orbitei eliptice, reprezentând momentul unghiular al electronului pe orbită şi substrat şi are valorile l = 0, 1, 2, 3, ... sau $0 \leq l \leq n-1$. Pentru l=0 orbita este circulară, pentru $l \neq 0$ - eliptică. Numărul cuantic magnetic indică orientarea orbitei electronice într-un câmp magnetic şi are valori negative şi pozitive, în total 2l+1 valori: -l, ..., -2 ,-1, 0, 1, 2, ..., +l sau $-l \leq m \leq +l$. Numărul cuantic de spin caracterizează mişcarea de rotaţie a electronului în jurul propriei sale axe, având valorile $+\frac{1}{2}$ sau $-\frac{1}{2}$.

Strat	**Număr cuantic**			**Total orbite posibile**	**Total electroni pe substrat**	**Total electroni pe strat**	**Formula electronică**
	n	**l**	**m**				
K	**1**	**0**	**0**	**1**	**2**	**2**	**$1s^2$**
L	**2**	**0**	**0**	**1**	**2**	**8**	**$2s^2$**
		1	**-1,0,1**	**3**	**6**		**$2p^6$**
M	**3**	**0**	**0**	**1**	**2**	**18**	**$3s^2$**
		1	**-1,0,1**	**3**	**6**		**$3p^6$**
		2	**-2,-1,0,1,2**	**5**	**10**		**$3d^{10}$**
N	**4**	**0**	**0**	**1**	**2**	**32**	**$4s^2$**
		1	**-1,0,1**	**3**	**6**		**$4p^6$**
		2	**-2,-1,0,1,2**	**5**	**10**		**$4d^{10}$**
		3	**-3,-2,-1,0,1,2,3**	**7**	**14**		**$4f^{14}$**

Deşi perfecţionat faţă de modelul lui Bohr, modelul Sommerfeld se aplică numai la atomul de hidrogen şi ionii hidrogenoizi, nepermiţând interpretarea spectrele atomilor cu mai mulţi electroni (a heliului si a atomilor mai grei) sau comportarea lor magnetică. Acest model nu este nici consecvent clasic, nici consecvent cuantic (stările energetice staţionare se calculează cu relaţii clasice, numerele cuantice şi condiţiile de cuantificare sunt introduse arbitrar).

5.5 Modelul ondulatoriu staţionar
(modelul atomic al mecanicii cuantice)

Modelele atomice prezentate anterior nu explică mulţumitor comportarea electronului şi alte fenomene din interiorul atomului. Prima încercare de a explica comportarea particulelor din atom a fost făcută în 1924 de Louis de Broglie (premiul Nobel pentru fizică în 1929), ce a extins dualitatea corpuscul - undă întâlnită în cazul luminii asupra electronului şi a celorlalte particule elementare. Conform teoriei ondulatorii a lui de Broglie, particulele în mişcare se comportă ca unde. Oricărei particule de masă relativă m, care se deplasează cu o viteză v, îi este asociată o undă a cărei lungime de undă λ este definită de relaţia:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

Dacă masa particulei este relativ mare, λ este atât de mică încât practic îşi pierde semnificaţia fizică. Când masa este foarte mică, cum este cazul electronului, lungimea de undă λ a particulei devine măsurabilă.

În 1926, E. Schrödinger (premiul Nobel pentru fizică în 1933) elabora prima lucrare de mecanică ondulatorie redată în ecuaţia lui Schrödinger care:

– arată caracterul ondulatoriu al mişcării electronului în atom, descris de o funcţie de undă, Ψ;

– arată în termenii mecanicii cuantice că energia totală a unei particule (electron) cu masa m, care se mişcă într-un spaţiu este suma dintre energia cinetică şi energia potenţială;

– are soluţii numai pentru acele valori ale energiei totale care reprezintă energiile electronului în stările staţionare, stări caracterizate de numerele

cuantice: n, l, m, s; deci, energia electronului în atom este cuantificată (limitată la valori discrete).

În 1927, W. Heisenberg (premiul Nobel pentru fizică în 1932) enunţa principiul incertitudinii: determinarea simultană a poziţiei şi momentului cinetic unui electron este imposibilă; cu cât valoarea uneia dintre mărimi este calculată cu mai multă precizie, cu atât valoarea celeilalte este mai imprecisă.

Deci, în mecanica ondulatorie, orbitele electronice din teoria Bohr sunt înlocuite prin funcţii de probabilitate, printr-o distribuţie în timp a sarcinilor electrice, într-un nor electronic difuz. Electronul este considerat ca o sarcină punctiformă, căreia, conform principiului incertitudinii al lui Heisenberg, nu i se poate determina în acelaşi timp poziţia şi viteza dar i se poate prevedea posibilitatea ca să se găsească într-o anumită regiune în jurul nucleului.

E. Schrödinger (1926), pornind de la principiul ondulatoriu al electronului, a stabilit o ecuaţie, numită ecuaţie de stare, care descrie starea electronului în atom, legând prin intermediul unei funcţii de undă ψ, coordonatele spaţiale ale electronului, energia totală E_t şi energia potenţială E_p, pe care le posedă. În coordonate carteziene, ecuaţia lui Schrödinger (numită adesea ecuaţia amplitudinii pentru că funcţia ψ măsoară amplitudinea undei electronice în orice punct de coordonate x, y, z a regiunii perinucleare) este de forma:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_t-E_p)\psi=0$$

sau simplificat, folosind operatorul lui Laplace sau laplacianul (Δ):

$$\Delta\psi+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_t-E_p)\psi=0$$

Rezolvarea ecuaţiei de undă conduce la un număr infinit de soluţii. Dintre acestea au sens fizic numai acele soluţii pentru care ψ este o funcţie de undă continuă, mărginită în tot spaţiul considerat. Această condiţie este îndeplinită de soluţiile pentru care energia E are anumite valori numite valori proprii, determinate de valorile lui n=1, 2, 3 … Prin interpretarea soluţiilor ecuaţiei lui Schrödinger, chimistul dispune de modele fizice concrete, pe baza cărora să-şi poată reprezenta edificiile atomice ale substanţelor.

Potrivit ecuaţiei de undă, electronul nu are traiectorii precise. Unda staţionară electronică are maxime şi minime. Electronul se mişcă foarte rapid undeva în spaţiul care înconjoară nucleul. Deci, pentru a putea defini starea electronului în atom, se recurge la înlocuirea determinismului cauzal din teoria clasică cu prevederi de probabilitate. Atomul trebuie imaginat ca având un nucleu înconjurat de un nou electronic. Probabilitatea dP de a găsi electronul într-un element de volum dV este dată de produsul $|\psi|^2 \cdot dV$, unde $|\psi|^2$ indică densitatea norului electronic la un moment dat, într-un anumit punct al spaţiului de coordonate x, y, z:

$$dP = |\psi|^2 \cdot dV = \psi \cdot \psi^* \cdot dV$$

deoarece funcţia de undă ψ este o mărime complexă, având o parte reală şi una imaginară.

Probabilitatea ca electronul să se găsească la un moment t în volumul V este dată de integrala:

$$P(V,t) = \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 \cdot dV = \int_{V} \psi \cdot \psi^* \cdot dV$$

Probabilitatea de a întâlni electronul în spaţiul exterior devine certitudine când se satisface condiţia de normare:

$$P = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi \cdot \psi^* \cdot dV = 1$$

Electronul nu se poate afla în acelaşi timp în două stări energetice diferite, caracterizate prin funcţiile ψ_i şi ψ_j şi probabilitatea ca electronul să se afle în două stări energetice diferite este nulă când se satisface condiţia de ortogonalitate:

$$P = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i \cdot \psi_j \cdot dV = 0$$

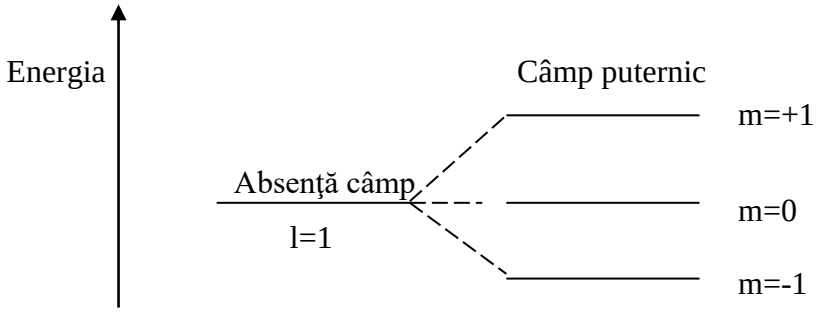
Astfel, mecanica cuantică substituie noţiunea de traiectorie a electronului, considerată ca orbită plană, cu noţiunea de nor electronic, cu densitate de probabilitate mai mare sau mai mică într-un punct dat. Din motive intuitive se foloseşte noţiunea de orbitali, înţelegând prin aceştia regiuni din jurul nucleului fără contur bine definit în care probabilitatea de a întâlni electroni este maximă (densitate maximă a norului electronic). Aşadar, din rezolvarea ecuaţiei de undă a lui Schrödinger se poate afla mărimea, forma şi orientarea orbitalilor.

Starea electronului într-un atom poate fi determinată de patru numere cuantice (cuantificarea se impune de la sine în rezolvarea ecuaţiei lui Schrödinger), considerate parametrii energetici de stare ai electronului în atom. Numerele cuantice ce caracterizează starea electronului în atom sunt:

- n = numărul cuantic principal – poate lua valorile 1, 2, 3 … şi determină energia şi amplasarea nivelelor (straturilor) electronice.
- l = numărul cuantic secundar - determină forma spaţială a orbitalilor (simetria). Pentru un n dat, l poate lua n valori: 0, 1, 2, …, (n-1). Un nivel este scindat în l subnivele separate, notate cu s, p, d, f, g, corespunzător

valorilor lui l=0, 1, 2, 3, 4. Prin urmare în fiecare nivel n sunt n subnivele (substraturi).

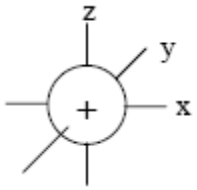
- m = numărul cuantic magnetic - determină orientarea în spaţiu a orbitalilor (aflaţi într-un câmp magnetic exterior), ia toate valorile întregi de la –l la +l trecând prin 0, respectiv 2l+1 valori. Numărul cuantic magnetic reprezintă numărul de orbitali de egală energie (degeneraţi) corespunzători unui subnivel l. Într-un câmp magnetic exterior intens, această degenerare dispare, apărând o scindare a subnivelului l corespunzător şi se pune în evidenţă în cazul spectrelor fine.



- s = numărul cuantic de spin – caracterizează mişcarea de rotaţie a electronului în jurul axei proprii, deosebind cei doi electroni care ocupă un orbital. Poate lua valorile $\pm\frac{1}{2}$.

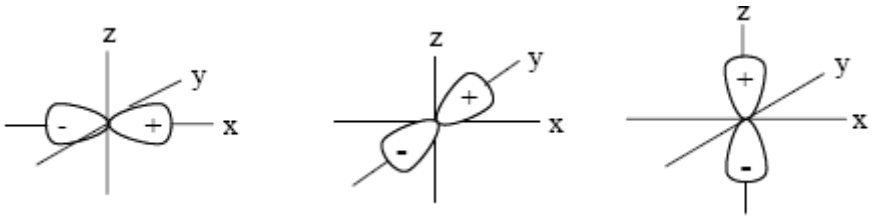
Soluţiile proprii ale ecuaţiei lui Schrödinger conduc la forme geometrice în spaţiu, deci la domenii de existenţă a electronului, numite orbitali atomici. Soluţiile funcţiei de undă diferă după valorile luate de numerele cuantice n, l şi m. Astfel, din soluţia funcţiei de undă pentru n=1, l=0 şi m=0 (ψ_{100}) rezultă că orbitalul 1s (ca şi toţi orbitalii s) are o simetrie sferică (simetrie maximă), cu nucleul plasat în centrul atomului. Orbitalii 1s, 2s, 3s … diferă numai prin dimensiunea lor, determinată de numărul cuantic principal n, care ia valorile 1, 2, 3 …

Orbitalii s (l=0) se găsesc în toate nivelele începând cu nivelul K (n=1) şi constituie singurul orbital din nivelul K. În fiecare nivel există un singur orbital s (2l+1=1). În fiecare nivel, orbitalul s este de cea mai joasă energie. Fiind de simetrie maximă nu se pune problema orientării în spaţiu, în prezenţa unui câmp magnetic exterior, m=0.



orbitalul atomic s

Pentru valorile lui l>0 apar simetrii mai complicate, orbitalii fiind întretăiaţi de plane nodale, ceea ce face ca funcţia de undă să se anuleze în dreptul nucleului. Când l=1 se obţine simetria celor trei orbitali p_x, p_y şi p_z, distribuiţi în cele trei direcţii ale axelor de coordonate. Orbitalii p sunt compuşi din doi lobi identici (au simetrie bilobară) aşezaţi de o parte şi de alta a unui plan nodal care trece prin centrul nucleului atomic:



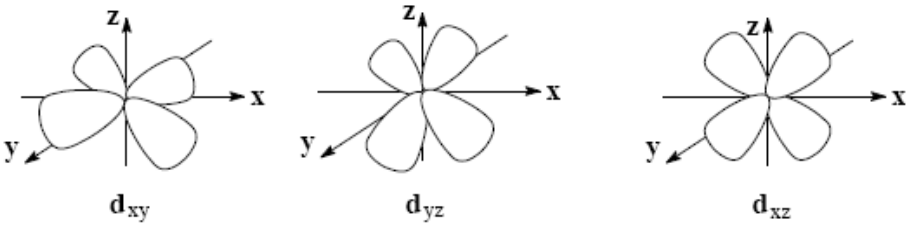
p_x p_y p_z

Orbitalii atomici p

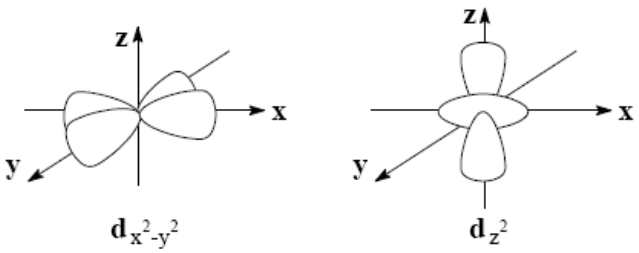
În planul nodal, densitatea electronică este nulă. Semnele (+) şi (-) pe lobii orbitalilor au rolul de a arăta discordanţa de fază dintre regiunile situate de o parte şi de alta a planului nodal (în general, semnul (+) este orientat în sensul axei de coordonate). Orbitalii p încep cu nivelul L (n=2) şi se notează $2p_x$, $2p_y$ şi $2p_z$.

Pentru l=2 se obţin orbitali d formaţi din patru lobi separaţi între ei prin două planuri nodale, perpendiculare între ele (au simetrie tetralobară). Orbitalii d sunt în număr de 2l+1=5. Orbitalii d încep cu nivelul M (n=3) şi se notează 3d, 4d … Cei cinci orbitali d se împart din motive de asemănare în două subgrupe:

a) d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} aşezaţi de-a lungul bisectoarelor celor patru unghiuri drepte pe care le fac cele două axe de coordonate care definesc planul ce conţine axele orbitalilor respectivi:



b) $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} :



Orbitalii atomici d

Pentru l=3, rezultă orbitali f, în număr de şapte deoarece 2l+1=7. Orbitalii f au simetrie octolobară, încep cu nivelul N (n=4) şi se notează 4f, 5f.

6. Sistemul periodic al elementelor

Scurt istoric al descoperirii elementelor chimice. Multe capitole din istoria chimiei s-au dovedit foarte pasionante dar nici unul nu are amploarea şi strălucirea descoperirii elementelor chimice şi a substanţelor compuse. În evoluţia chimiei fiecare element nou descoperit a marcat o etapă care a deschis un nou câmp de cercetări, atât prin studierea proprietăţilor noului element în comparaţie cu cele cunoscute, cât şi din punctul de vedere al aplicaţiilor practice ale elementului ca atare şi ale compuşilor săi.

Antichitatea a cunoscut nouă elemente chimice dintre care şapte metale: Au, Ag, Cu, Sn, Pb, Hg, Fe şi douăa nemetale: S şi C. Unele dintre metalele cunoscute în lumea antică erau de puritate foarte mare, aproape de cele de astăzi. Nemetalele antice, S şi C nu erau considerate corpuri simple, ci compuse – ca şi metalele acestei perioade – din patru „elemente" - aer, apă, pământ şi foc – elemente din care se considera că ar proveni toate celelalte corpuri.

Aurul a fost cunoscut din cele mai vechi timpuri, fiind răspândit în stare nativă. Datorită proprietăţilor deosebite, el a devenit simbol al bogăţiei şi puterii, fiind folosit la confecţionarea obiectelor de podoabă şi cult.

Istoria argintului este strâns legată de cea a aurului, fiind cunoscut din Antichitate şi folosit la confecţionarea podoabelor şi apoi la fabricarea monedelor.

Cuprul era şi el cunoscut din Antichitate, aproape imediat după aur şi argint. Apariţia cuprului, mult mai dur şi mai ieftin a făcut posibilă utilizarea lui la fabricarea armelor şi a unor ustensile realizându-se astfel un salt important în istorie: trecerea de la epoca de piatră la epoca bronzului.

Mult mai târziu (1878) s-au descoperit şi analizat două minerale importante ale cuprului, malachitul şi azuritul (carbonaţi bazici ai cuprului).

Mercurul face şi el parte din grupa celor şapte metale cunoscute în lumea antică, dar, în vreme ce unii compuşi (HgO, HgS, $HgCl_2$) erau cunoscuţi cu aproape un mileniu î.e.n., mercurul metalic a apărut cu doar 300 ani î.e.n.

Fierul, spre deosebire de aur şi argint care se găseau în natură în stare nativă, nu era răspândit decât sub formă de combinaţii – în special sulfură şi oxizi. Extragerea fierului din minereurile sale a reprezentat un progres important, impunându-se rapid şi înlocuind treptat bronzul. Mult mai târziu apare sporadic în Germania şi peste un secol se dezvolta în Anglia cuptorul înalt care a transformat fundamental industria fierului, permiţând obţinerea fontei şi apoi a oţelului.

Faptul că sulful se cunoaşte din antichitate se datorează găsirii lui în general sub formă nativă. Există menţionări în literatură privind arderea sulfului şi utilizarea SO_2 la înălbirea unor ţesături. Apariţia prafului de puşcă (1250) a dat o nouă importanţă sulfului. Dintre compuşii sulfului, acidul sulfuric era cunoscut de către arabi din secolul al VII-lea. Treptat, utilizările sulfului s-au extins: de la fabricarea H_2SO_4, la vulcanizarea cauciucului, la fabricarea unor medicamente şi coloranţi.

Cărbunele de pământ era cunoscut din antichitate şi folosit drept combustibil sau la prelucrarea metalelor. Însă cărbunii nu trebuiesc confundaţi cu carbonul care se găseşte în compoziţia acestora în cantităţi variabile. Diamantul, varietate a carbonului, era cunoscut în vechea Indie cu 2000 ani î.e.n. Odată cu prelucrarea diamantelor s-a apreciat şi valoarea sa, devenind un simbol al luxului, bogăţiei sau prestigiului.

Secole de-a rândul, alchimiştii Evului Mediu au căutat „piatra filozofală” cu ajutorul căreia să poată transforma metalele comune în aur. Se făcuseră sute şi mii de experienţe cu toate metalele cunoscute atunci, pe care le-au tratat cu cele mai multe substanţe în căldura flăcării şi a cuptoarelor. Toate încercările au fost zadarnice dar alchimiştii nu au dezarmat. Ştiind că descoperirea „pietrei filozofale” şi a „elixirului vieţii” aveau să le aducă bogăţie şi celebritate, căutarea acestora a continuat, descoperind în final, nu aur, ci alte patru elemente chimice: arsenul, stibiul, bismutul, fosforul, cât şi un al cincilea element, puţin controversat, zincul. Arsenul şi stibiul aveau să se remarce prin toxicitatea deosebită a compuşilor şi prin utilizările în medicină: primul ca întăritor iar al doilea ca vomitiv. Fosforul era şi mai interesant pentru acea vreme. El se aprindea singur în prezenţa aerului iar la întuneric emitea acea enigmatică „lumină rece”.

În legătură cu descoperirea zincului se duc încă discuţii: dacă a fost cunoscut în Antichitate, dacă este dintre puţinele succese ale alchimiştilor europeni sau dacă trebuie considerat ca o realizare a alchimiştilor chinezi dinainte de secolul al XIII-lea, când Marco Polo a găsit în trecerea sa, în Persia, obiecte de zinc provenite din China. În Antichitate se cunoştea sigur alama, dar nu şi zincul elementar.

Unele minereuri de cobalt erau cunoscute din Antichitate şi au atras atenţia probabil din cauza coloritului. Compuşi ai cobaltului se foloseau în vechiul Egipt la colorarea sticlei în albastru şi apoi la prepararea smalţului. În anul 1735, un chimist pe nume George Brandt (1694-1768) analiza minereurile de cobalt din Scandinavia si descoperea metalului căruia i se datora colorarea sticlei, numindu-l cobalt.

Istoria nichelului este asemănătoare cu a cobaltului. Cunoscut, ca şi acesta, sub formă de combinaţii încă din Antichitate, nichelul nu a putut să

fie izolat sub formă metalică în acea perioadă. Mai mult, în regiunile în care s-a folosit din vremuri vechi fierul meteoric, totodată s-a folosit, fără a se şti acest lucru şi nichelul, căci cele două metale se găseau împreună în meteoriţi, aşa cum a arătat în 1799 J.L. Proust. Nichelul a fost descoperit în 1751 de către chimistul suedez Axel F. Cronstedt (1722-1765) din minerale de nichel.

Denumirea molibdenului vine de la grecescul „molybdos" care se dădea galenei şi altor minerale de plumb. Până la mijlocul secolului al XVIII-lea, molibdenitul, un mineral cenuşiu cu strălucire metalică, se confunda cu grafitul, cunoscut sub denumirea de „pumbago" sau plumb negru.

Telurul a fost extras dintr-un minereu în Transilvania, în experienţele făcute la Zlatna şi Sibiu de către Franz Joseph Müler care în 1796 trimitea o mostră chimistului M. H. Klaproth, la Berlin. După o serie de experienţe, acesta prezenta un memoriu asupra minereurilor de aur de lângă Zlatna, în care arăta că minereul de aur din zona respectivă conţinea un nou metal, pe care l-a denumit telur.

În 1790, călugărul italian Angelo Maria Cortenovis, studiind vechi manuscrise antice, ajungea la concluzia că platina era cunoscută în lumea antică. Chimistul francez M. Berthelot, analizând compoziţia unor obiecte metalice descoperite la Teba, găsea într-un aliaj şi prezenţa platinei. Prima menţiune scrisă despre platină pare a fi din anul 1557, a italianului Iulius Caezar Scaligner (1484-1558), care descria un metal găsit în Mexic „pe care nici focul, nici vreun alt artificiu special, nu l-a putut transforma în lichid".

Paladiul şi rodiul au fost descoperite de medicul englez W.H. Wollaston în urma studiilor asupra platinei.

În Anglia, Tennant descoperea iridiul în anul 1804, în urma unor experienţe asupra pulberii negre care rămânea după dizolvarea platinei.

Metalele alcaline – litiul, sodiul, potasiul, rubidiul şi cesiul – astăzi atât de familiare şi întrebuinţate nu numai în laboratoare, dar şi în industrie, au fost izolate târziu şi cu greutate. Compuşi ai acestor elemente însă, în special ai sodiului şi potasiului, au fost folosiţi încă din Antichitate. Meritul de a fi izolat elementele sodiu şi potasiu îi revine lui H. Davy. Litiul a fost descoperit zece ani mai târziu de către un tânăr suedez, asistent al lui Berzelius. Celelalte două metale alcaline, cesiul şi rubidiul, au fost descoperite pe cale spectrală de către R. Bunsen şi G. Kirchoff la peste o jumătate de secol de la descoperirea sodiului şi potasiului.

Un mineral al zirconiului era cunoscut ca piatră preţioasa încă din Antichitate. Mai târziu avea să se constate ca era de fapt un silicat de zirconiu, $Zr(SiO_4)$. Descoperirea zirconiului se datorează lucrărilor migăloase făcute de J. Berzelius în anul 1824. Chimistul suedez a reuşit să separe zirconiul atât din silicatul de zirconiu, cât şi din bioxidul metalului.

În anul 1789, mineralogul englez W. Gregor (1762-1817) studia nisipurile cu proprietăţi magnetice ce se găseau lângă localitatea Menacham din ţinutul Cronwald. Acestea proveneau din mineralul ce mai târziu avea să fie numit ilmenit şi care din punct de vedere al compoziţiei chimice este titanat de fier ($FeTiO_3$).

În anul 1821, chimistul şi farmacistul german H. Rose (1795-1864) obţinea dioxidul de titan. Izolarea titanului, evident sub formă impură, o realizează Berzelius în 1825.

Aluminiul este cel mai răspândit metal din scoarţa pământului. Compuşii lui erau cunoscuţi încă din cele mai vechi timpuri ale omenirii. Olăria nu făcea decât să prelucreze argilele, care sunt combinaţii ale

aluminiului cu siliciul şi oxigenul. F. Wöhler a obţinut mici cantităţi de aluminiu din clorură de aluminiu anhidră tratată cu potasiu metalic.

Antichitatea a cunoscut unele pietre preţioase ca: smaraldul, crisoberilul şi aquamarinul, care sunt combinaţii ale beriliului. În 1797, chimistul francez L.N. Vauquelin analiza un mineral numit beril, care conţinea aluminiu, beriliu, siliciu şi oxigen şi care era de fapt un silicat dublu de beriliu şi aluminiu. Anul următor, Vauquelin anunţa descoperirea unui pământ nou pe care-l numea „pământ de beril". În 1828, F. Wöhler şi separat, chimistul De Bussy, au redus clorura de beriliu cu potasiu şi au obţinut beriliu.

Cel care a introdus pentru prima dată cuvântul „halogen" este un chimist modest, aproape trecut în uitare, I.S. Schweiger. El l-a folosit la început pentru a indica elementul clor descoperit de Scheele. Acest termen este apoi extins de către chimistul J. Berzelius pentru întreaga grupă cunoscută atunci: clor, iod şi brom. Clorul, iodul şi bromul au fost descoperite fără dificultăţi deosebite, fiind rezultatul a numeroase experienţe. Descoperirea clorului de către Scheele a dat naştere la o serie de controverse care au durat patru decenii, până ce s-a stabilit că este un element chimic, nu un acid, cum credea descoperitorul. Florul, în schimb, a fost izolat după eforturi deosebite făcute de numeroşi cercetători între care şi nume ilustre ca: Scheele, Gay-Lussac, Davy şi Moissan. Descoperirea clorului este legată de acidul clorhidric, deoarece a fost separat din aceasta. Acidul clorhidric este amintit de Basilius Valentinius la începutul secolului al XV-lea.

La mijlocul anului 1811, chimistul francez Bernard Courtois, în încercarea de a transforma azotatul de calciu în azotat de potasiu necesar fabricării explozivilor, întrebuinţa şi un extract apos din cenuşă de varec (o

specie de alge). Courtois a constatat că vasele de cupru în care lucra se corodau foarte repede, a evaporat extractul de varec din apa de mare şi a obţinut nişte cristale. Lichidul rămas l-a tratat la cald cu acid sulfuric şi a observat apariţia unor „vapori de o superbă culoare violetă", „puternic iritanţi". Apoi a condensat vaporii într-o retortă şi a obţinut nişte cristale de un violet strălucitor: iodul.

Sfârşitul secolului trecut intră în istoria fizicii şi chimiei prin descoperirea radioactivităţii şi ulterior a substanţelor radioactive: uraniul (Pierre şi Marie Curie), toriul (Berzelius), poloniul (Pierre şi Marie Curie), radiul etc. Celelalte elemente radioactive au fost descoperite tot în urma dezintegrărilor radioactive succesive sau în urma unor reacţii nucleare desfăşurate în condiţii bine stabilite (bombardamente cu particule atomice în ciclotron).

Anul 1935 a deschis oamenilor de ştiinţă posibilitatea de a produce elemente chimice pe cale artificială, fapt care a dus la o creştere fără precedent a laboratoarelor de cercetare.

Clasificarea elementelor chimice. Descoperirea elementelor s-a făcut treptat: la mijlocul secolului al XVIII-lea se ştiau 15 elemente, la sfârşitul secolului - 30 elemente iar un secol mai târziu - 63 elemente. Astăzi se cunosc 109 elemente şi este posibilă descoperirea de noi elemente.

Odată cu creşterea numărului de elemente, a apărut şi necesitatea de a le clasifica. S-au realizat diverse clasificări ale elementelor chimice. Prima clasificare, în care au fost împărţite elementele în metale şi nemetale, aparţine chimistului şi medicului suedez Jakob Berzelius şi chimistului francez Antoine Laurent Lavoisier.

Johann Wolfgang Doebereiner, farmacist şi chimist german, a observat că unele elemente au proprietăţi fizico - chimice asemănătoare şi că

acestea sunt determinate de anumite schimbări ce apar în valoarea masei lor atomice. El a introdus noţiunea de triade în 1829, adică grupe de câte trei elemente.

Ex:	^{7}Li	^{40}Ca	$^{35,5}Cl$
	^{23}Na	^{88}Sr	^{80}Br
	^{39}K	^{137}Ba	^{127}I

S-a observat că masele atomilor din mijlocul unei triade sunt aproximativ mediile maselor atomice ale elementelor mărginaşe: (7+39):2=23 pentru Na, (40+137):2=88,5 pentru Sr, (35,5+127):2=81.25 pentru Br.

Mai târziu, în anul 1862, Chancourtois propunea o aşezare a elementelor în ordinea crescătoare a maselor atomice, pe o spirală înfăşurată în jurul unui cilindru astfel încât elementele cu proprietăţi asemănătoare să fie situate unele sub altele.

Doi ani mai târziu, chimistul Newlands a observat că la fiecare al optulea element, proprietăţile sunt asemănătoare şi a obţinut şiruri orizontale de câte şapte elemente. Newlands a denumit acest tip de regularitate regula octavelor.

H	Li	Be	B	C	N	O
F	Na	Mg	Al	Si	P	S
Cl	K	Ca	**Cr**	**Ti**	**Mn**	**Fe**

Constatarea făcută de Newlands este justificată numai pentru primele două şiruri orizontale pentru că începând cu cel de-al treilea şir, fierul era trecut în grupa oxigenului iar manganul în grupa azotului, elemente care se deosebesc de restul grupei.

Au mai existat şi alte încercări de sistematizare a elementelor. Cel care a sintetizat cunoştinţele epocii a fost chimistul rus Dimitri Ivanovici Mendeleev, care a găsit o legătură între masele atomice ale elementelor şi

proprietăţile lor fizice şi chimice. El a descoperit, în anul 1869, legea periodicităţii, conform căreia: „Proprietăţile elementelor sunt funcţii periodice de masele lor atomice”.

Mendeleev a făcut cea mai bună clasificare a celor 63 elemente cunoscute atunci (nu se ştiau gazele rare şi elementele radioactive) în ordinea crescătoare a maselor atomice. Totodată a constatat că la anumite intervale apar elemente cu proprietăţi asemănătoare pe care le-a aşezat unele sub altele şi astfel a elaborat sistemul periodic al elementelor. Meritul lui Mendeleev a fost cu atât mai mare cu cât a realizat că masele atomice ale unor elemente (titan, uraniu şi toriu) erau greşit calculate şi elementele nu corespundeau din punct de vedere al proprietăţilor cu locul ocupat în sistemul periodic.

În tabelul lui Mendeleev apar trei inversiuni: K cu Ar, Te cu I şi Co cu Ni, elemente ce nu se găsesc în ordinea crescătoare a masei lor atomice, ci invers. Mendeleev nu a găsit o explicaţie acestor inversiuni. În tabelul lui Mendeleev erau locuri libere pentru elemente necunoscute în acel moment. El a afirmat că proprietăţile elementelor necunoscute pot fi prevăzute prin comparaţie cu proprietăţile elementelor situate mai sus sau mai jos în grupă.

Chiar în timpul vieţii lui Mendeleev s-au descoperit noi elemente (Ga - 1875, Sc - 1879, Ge - 1888) care au ocupat o parte din poziţiile libere din sistemul periodic. Astăzi, nu numai că nu mai există nici un loc liber în tabelul lui Mendeleev dar după 1940, s-au obţinut pe cale artificială şi elementele transuraniene.

Mai târziu (1913), pe baza studiilor de raze X, fizicianul G. Moseley a dedus existenţa unei legături între frecvenţa liniilor spectrale (ν) şi numărul atomic (Z):

$$\sqrt{\upsilon} = K(Z - a),$$

K - constantă de proporţionalitate, a – constantă de ecranare.

Moseley a confirmat valabilitatea clasificării realizate de Mendeleev, a stabilit că proprietatea fundamentală a atomului care reprezintă criteriul natural de clasificare a elementelor este numărul atomic şi a reformulat legea periodicităţii: „Proprietăţile elementelor sunt funcţii de numărul atomic".

Ţinând seama de observaţiile lui Mendeleev şi Moseley, se observă că clasificările făcute de Thénard şi Berzelius sunt total nesatisfăcătoare din două puncte de vedere:

- în primul rând, datorită faptului că nu toţi reprezentanţii celor două grupe de elemente au proprietăţi bine conturate, caracteristice metalelor sau nemetalelor. În realitate, există o trecere treptată de la un tip de elemente la celălalt, dovadă fiind existenţa semimetalelor.
- în al doilea rând, există elemente care prezintă atât modificaţii cu caracter metalic, cât şi modificaţii cu caracter nemetalic. De exemplu, staniul alb prezintă toate proprietăţile caracteristice metalelor şi staniul cenuşiu are proprietăţile unui nemetal.

Astăzi se cunosc peste 400 de variante ale sistemului periodic al elementelor, care au la bază tabelul lui Mendeleev. Totuşi, de-a lungul timpului, s-au impus două forme ale sistemului periodic: o formă scurtă şi o formă lungă. Forma scurtă a sistemului periodic este alcătuită din 7 perioade şi 8 grupe. Prima perioadă, foarte scurtă, cuprinde numai două elemente: hidrogenul şi heliul. Perioadele scurte, a 2-a şi a 3-a, conţin câte 8 elemente, fiind un element în fiecare coloană. Începând cu perioada a 4-a, fiecare grupă se divide în: subgrupa A (grupă principală) şi subgrupa B (grupă secundară). În grupa a VIII-a, pentru fiecare perioadă, gazele rare formează

grupa principală iar triadele metalice: Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt alcătuiesc grupa secundară.

Mai cunoscută şi utilizată este însă aşa-numita „formă lungă" propusă de Rang în 1893 şi ameliorată de Alfred Werner în 1905. Aceasta cuprindea 18 coloane verticale şi 7 şiruri orizontale, fiind o reflectare obiectivă a structurii electronice a elementelor.

Coloanele verticale, numite grupe sau familii, conţin elemente cu proprietăţi fizice şi chimice asemănătoare, care au aceeaşi configuraţie electronică în stratul de valenţă. Ele sunt notate cu cifre arabe de la 1 la 18, conform recomandărilor IUPAC din 1986; până atunci grupele principale erau notate cu cifre romane de la I la VIII şi litera A, iar grupele secundare erau notate cu cifre romane de la I la VIII şi litera B. Grupa VIIIB (respectiv grupele 8, 9 şi 10) conţine triada fierului (Fe, Co, Ni) şi metalele platinice (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt).

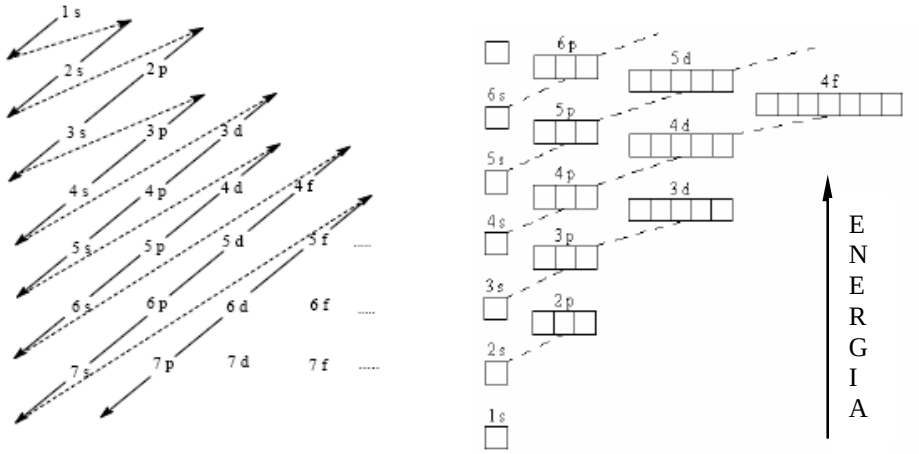
Numărul grupei în care se găseşte un element este egal cu numărul electronilor din stratul de valenţă al atomilor elementului respectiv. Pentru a afla numărul de electroni din stratul de valenţă în cazul elementele grupelor 13÷18, se scade numărul 10 din numărul grupei; de exemplu fosforul, care se găseşte în grupa 15 a sistemului periodic, are 15-10=5 electroni în stratul de valenţă, aşa cum se observă şi din scrierea configuraţiei electronice $_{15}P$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$.

Şirurile orizontale ale sistemului periodic, cuprinzând elementele dintre două gaze rare succesive, se numesc perioade. Sistemul periodic conţine şapte perioade corespunzătoare celor şapte nivele energetice notate cu cifre arabe de la 1 la 7. Numărul perioadei în care se află un element este egal cu numărul de nivele energetice (straturi) ocupate cu electroni, sau cu valoarea numărului cuantic principal „n" pentru stratul exterior al atomului

unui element. Primele 3 perioade sunt scurte (2, respectiv 8 şi 8 elemente), iar următoarele 4 sunt lungi (18, respectiv 18 şi 32 elemente). Perioada a şaptea este incompletă. Lantanidele (seria 4f) şi actinidele (seria 5f) ocupă o poziţie specială în sistemul periodic, în partea de jos, sub forma a două şiruri a câte 14 elemente.

Repartizarea electronilor în învelişul electronic al atomilor. Distribuţia electronilor în învelişul electronic al atomilor, în orbitali, substraturi şi straturi electronice, se face ţinând cont de următoarele reguli:

1). **Principiul ocupării succesive a orbitalilor cu electroni, principiul construcţiei sau principiul stabilităţii**. Orbitalii atomilor multielectronici se populează succesiv cu electroni, în ordinea creşterii energiei orbitalilor; se ocupă mai întâi cu electroni orbitalii atomici de energia mai mică, urmând apoi orbitali cu energie din ce în ce mai mare, conform schemelor alăturate:



1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f .....

Configuraţia electronică a unui element dat, este omoloagă cu a elementului precedent din sistemul periodic al elementelor, la care se adaugă un nou electron numit electron distinctiv.

2). **Principiul excluziunii Pauli** (1925). Acest principiu afirmă că într-un atom nu pot exista doi electroni cu aceleaşi valori pentru toate numerele cuantice, electronii trebuie să difere cel puţin printr-un număr cuantic. Un orbital nu poate fi ocupat decât de maximum doi electroni care trebuie să aibă spin opus. Numărul maxim de electroni pe un substrat este $2(2l+1)$. Numărul maxim de electroni pe un strat este $2n^2$.

3). **Regula lui Hund sau regula multiplicităţii maxime**. Orbitalii de energie egală (orbitalii degeneraţi ai unui subnivel), se ocupă pe rând, întâi cu un electron, apoi cu al doilea, astfel ca numărul electronilor necuplaţi să fie maxim.

Semiocuparea orbitalilor de acelaşi tip, duce la o configuraţie electronică stabilă, fapt evidenţiat de energiile de ionizare, mult mai mari pe care le au atomii acestor elemente (cum ar fi azotul: ${}_7N$: $1s^2 2s^2 2p^3$). Datorită stabilităţii mari obţinute prin semiocupare (p^3, d^5, f^7) sau ocupare completă (p^6, d^{10}, f^{14}) cu electroni a orbitalilor atomici, se pot explica şi abaterile de la regulile generale întâlnite în configuraţii electronice ca ale:

– cromului si molibdenului: Cr şi Mo au configuraţia electronilor de valenţă: $(n-1)d^5ns^1$, în loc de $(n-1)d^4ns^2$,

– cuprului, argintului şi aurului: Cu, Ag, Au au configuraţia electronilor de valenţă: $(n-1)d^{10}ns^1$, în loc de $(n-1)d^9ns^2$.

4). **Regula sumei (n+l) minim (regula Klecicovschi**). Ordinea de completare a orbitalilor urmează riguros ordinea crescătoare a energiei acestora, care este dată de succesiunea crescătoare a sumei (n+1) a diferiţilor orbitali. În cazul în care doi sau mai mulţi orbitali au aceeaşi sumă (n+1), se completează mai întâi orbitalul cu n minim (vezi tabel).

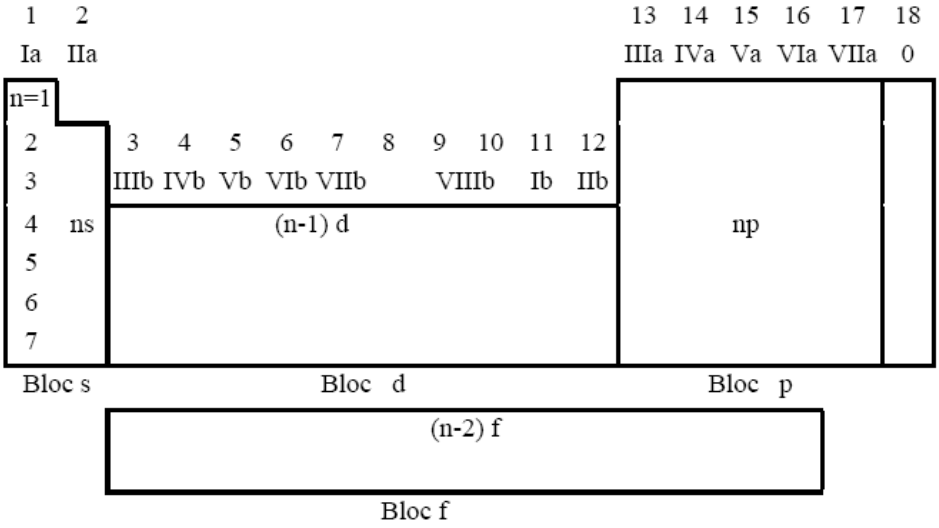
Orbitali	1s 2s 2p 3s 3p 3d 4s 4p 4d 4f 5s 5p 5d 5f 6s 6p 6d 6f 7s 7p
Suma (n+l)	1 2 3 3 4 5 4 5 6 7 5 6 7 8 6 7 8 9 7 8
Succesiunea energetică	1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 4f 5d 6p 7s 5f 6d 7p 8s 6f

Se semnalează două abateri de la această regulă si anume, înainte de ocuparea cu electroni a subnivelului 4f, un electron (al lantanului, $_{57}$La) se plasează într-un orbital 5d şi numai după aceea începe ocuparea orbitalului 4f (seria de lantanide). Aceeaşi abatere se întâlneşte şi în cazul actinidelor, care îşi ocupă cu electroni orbitalii 5f după ce electronul distinctiv al actiniului (89Ac) se plasează pe un orbital 6d:

$_{57}$La: [Xe]6s^{2}5d^1 → LANTANIDE (4f$^{1\div14}$) → $_{72}$Hf: [Xe]6s^{2}5d^{2}4f^{14}

$_{89}$Ac: [Rn]7s^{2}6d^1 → ACTINIDE (5f$^{1\div14}$) → $_{104}$Rf: [Rn]7s^{2}6 d^{2}5f^{14}

Clasificarea elementelor după configuraţia electronică. După tipul orbitalului în care se plasează electronul distinctiv, elementele pot fi clasificate în elemente din blocurile s, p, d, f.



Blocurile s şi p sunt formate din elementele reprezentative, din grupele principale ale sistemului periodic, grupele „A”. Blocul elementelor d este format din metalele tranziţionale, din grupele secundare ale sistemului

periodic, grupele „B”. Blocul elementelor f este format din elementele de tranziţie internă, seriile lantanidelor şi actinidelor. Blocul elementelor s cuprinde elementele din grupele IA (1) şi IIA (2) şi au electronul distinctiv într-un orbital de tip s. Configuraţia electronică exterioară pentru atomii acestor elemente este: ns^1 pentru metalele alcaline (grupa IA) şi ns^2 (He, cu configuraţia electronică $1s^2$, este element de tip s, dar este un gaz rar) pentru metalele alcalino-pământoase (grupa IIA). Blocul p cuprinde elementele din grupele IIIA (13) – VIIA (17), inclusiv grupa 0 (grupa VIIIA sau 18). Aceste elemente au electronul distinctiv situat în orbitalii p. Configuraţia electronică exterioară generală pentru atomii acestor elemente este: $ns^2np^{1\div5}$ pentru grupele IIIA – VIIA şi ns^2np^6 pentru gazele rare.

Din blocul d fac parte elementele din grupa IIIB (3) – VIIIB (8-10) (grupa VIIIB este formată din trei triade: a fierului (Fe, Co, Ni), a paladiului (Ru, Rh, Pd) şi a platinei (Os, Ir, Pt), ultimele două alcătuind familia platinei) şi metalele din grupa IB (11), respectiv IIB (12), având electronul distinctiv situat într-un orbital (n-1)d cu configuraţia învelişului electronic exterior: $(n-1)d^{1\div10}ns^{1\div2}$. Metalele din grupa IIB nu sunt metale tranziţionale veritabile datorită faptului că orbitalii (n-1)d sunt complet ocupaţi cu electroni, deci, în stratul de valenţă au structura electronică $d^{10}s^2$. Totuşi, ele se studiază împreună cu elementele tranziţionale datorită proprietăţilor asemănătoare. Elementele tranziţionale alcătuiesc trei serii de câte zece elemente şi o a patra serie, incompletă, reprezentată deocamdată de $_{89}$Ac, rutherfordiu $_{104}$Rf, dubniu $_{105}$Db, seaborgiu $_{106}$Sg, bohriu $_{107}$Bh, hassiu $_{108}$Hs, meitneriu $_{109}$Mt.

Elementele din blocul f conţin electronul distinctiv situat într-un orbital (n-2)f iar configuraţia electronică a stratului exterior este de forma

$(n-2)f^{1\div14}(n-1)d^1ns^2$. Cuprind două serii analoage de câte 14 elemente, lantanidele (n = 6) şi actinidele (n = 7).

Organizarea sistemului periodic al elementelor se poate explica pe baza cunoaşterii configuraţiilor electronice ale atomilor elementelor:

- fiecare perioadă începe cu un metal alcalin şi se termină cu un gaz rar (ocuparea completă a orbitalilor s şi p conduce la configuraţii stabile de octet, ceea ce se concretizează la sfârşitul fiecărei perioade cu un gaz rar),
- numărul perioadei în care se află un element este egal cu numărul nivelelor electronice ocupate sau în curs de ocupare cu electroni,
- numărul grupei este dat de numărul electronilor de pe ultimul strat aflat în curs de completare,
- dacă în curs de completare cu electroni este un substrat de tip s sau p, elementul se află în grupă principală, pentru substrat d – grupă secundară, pentru substrat 4f – lantanidă iar 5f – actinidă,
- repetarea periodică a proprietăţilor elementelor este determinată de repetarea după un anumit număr de elemente a configuraţiei nivelului electronic exterior,
- proprietăţile chimice ale elementelor sunt influenţate în principal de structura electronică a nivelului exterior „n", mai puţin de configuraţia electronică a penultimului strat electronic „n-1" şi foarte puţin de configuraţia electronică a antepenultimului strat „n-2" (astfel se explică de ce elementele dintr-o grupă au proprietăţi asemănătoare, având configuraţii electronice identice în nivelurile externe iar elementele dintr-o perioadă au proprietăţi diferite, având configuraţii electronice diferite în nivelele electronice exterioare).

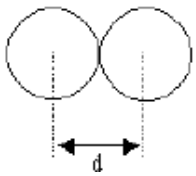
Proprietăţile elementelor dintr-o perioadă scurtă sunt mult mai diferite (variaţia este „bruscă" odată cu creşterea numărului atomic) decât

proprietăţile elementelor dintr-o perioadă lungă (variaţia este „treptată”, mai lentă odată cu creşterea numărului atomic). Astfel, lantanidele au proprietăţi asemănătoare, electronul distinctiv fiind într-un orbital 4f, configuraţia electronică a nivelelor externe fiind aceeaşi: $6s^2 5d^1$.

Periodicitatea proprietăţilor elementelor. În strânsă legătură cu poziţia lor în sistemul periodic, se constată că elementele prezintă:

- proprietăţi neperiodice – determinate de structura nucleului:
  - numărul atomic Z, cu valori de la 1 la 109,
  - masa atomică A, cu valori cuprinse între 1,008 ($_1$H) şi 262 ($_{108}$Hs).
- proprietăţi periodice – determinate de configuraţia electronică a atomilor**:**
  - fizice: rază atomică, rază ionică, energie de ionizare, afinitate pentru electroni,
  - chimice: caracter electropozitiv (metalic), caracter electronegativ (nemetalic), valenţă, număr de oxidare (N.O.).

1. **Raza atomică** este jumătatea distanţei dintre nucleele a doi atomi identici, vecini, dintr-o moleculă (homonucleară, deci este practic raza covalentă: $R = \frac{d}{2}$) sau dintr-un cristal metalic.

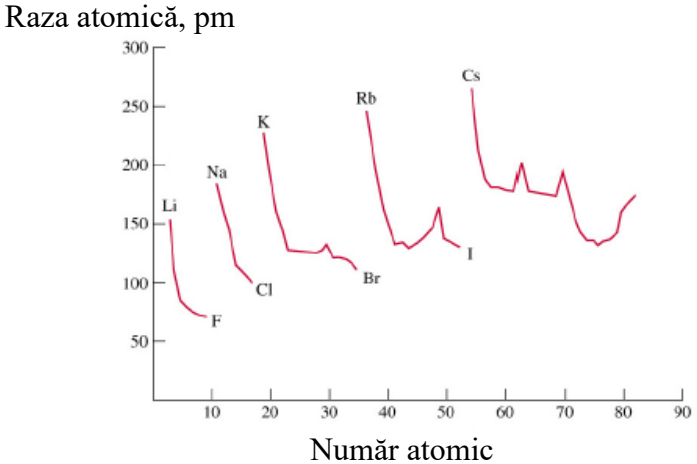


Este o mărime caracteristică fiecărui atom, determinată prin metode cristalografice (difracţie cu raze X), pe baza structurilor cristaline ale combinaţiilor în care se găsesc atomii respectivi (compuşi care conţin în nodurile reţelelor cristaline atomi, nu ioni sau molecule).

Într-o perioadă, metalele alcaline au cele mai mari raze atomice, fiind urmate de metalele alcalino-pământoase şi de gazele rare. Metalele tranziţionale din mijlocul fiecărei serii au cele mai mici raze atomice dintre elementele unei perioade. În general, se poate spune că:

- în cadrul unei perioade, în grupele principale, razele atomice scad cu creşterea numărului atomic Z,
- în cadrul unei perioade, în blocul elementelor „d" se constată o scădere a razelor atomice de la grupa a 3-a până la grupele 8-10, apoi o uşoară creştere la elementele grupelor 11 şi 12,
- în cadrul unei perioade, în blocul elementelor „f" se constată o scădere uşoară a razelor atomice cu creşterea numărului atomic Z, deci se observă „contracţia lantanidelor".

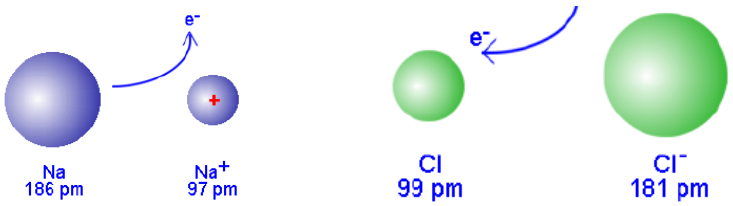
În grupele principale ale sistemului periodic, razele atomice cresc în general semnificativ cu creşterea numărului atomic Z în timp ce în grupele secundare, razele atomice cresc uşor cu creşterea numărului atomic Z, existând o diferenţă mică între razele atomice ale elementelor din seriile 4d (perioada a 5-a) şi 5d (perioada a 6-a).



2. Raza ionică este raza cationului, respectiv a anionului în compuşii ionici cristalini; este dimensiunea relativă a unui ion într-un cristal ionic.

Raza cationului este totdeauna mai mică decât raza atomului din care provine (pierzând electroni, un atom se transformă într-un cation cu aceeaşi sarcină nucleară ca a atomului, care atrage un număr mai mic de electroni, ceea ce are ca rezultat scăderea razei).

Raza anionului este mereu mai mare decât raza atomului din care provine (acceptând electroni, un atom se transformă într-un anion cu aceeaşi sarcină nucleară ca a atomului, care atrage un număr mai mare de electroni, între care se manifestă şi respingerile electrostatice, fapt ce determină extinderea norului electronic şi deci creşterea razei).

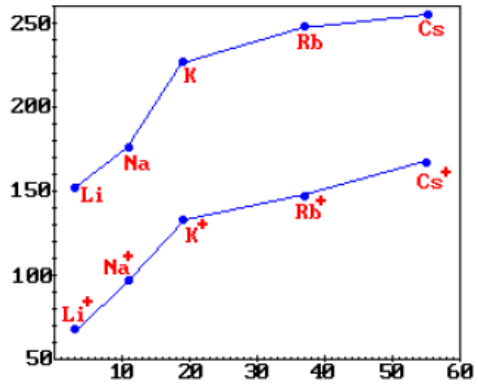


Mărimea razelor ionice variază asemănător cu mărimea razelor atomice. În cadrul unei perioade, pentru ionii izoelectronici (ioni cu configuraţia electronică identică), atât pentru anioni, cât şi pentru cationi, se constată scăderea razei ionice cu creşterea numărului atomic Z (adică a sarcinii nucleare):

Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}		P^{3-}	S^{2-}	Cl^-
11p	12p	13p		15p	16p	17p
$10e^-$	$10e^-$	$10e^-$		$18e^-$	$18e^-$	$18e^-$
scade raza cationului cu creşterea Z →				scade raza anionului cu creşterea Z →		

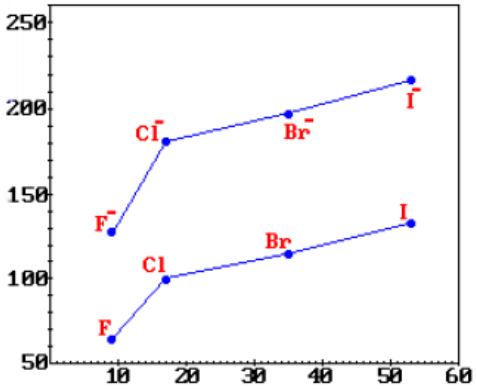
În grupă, razele ionilor cu aceeaşi sarcină cresc cu creşterea numărului atomic Z; pentru acelaşi element, raza cationului scade cu creşterea sarcinii cationului (raza Fe^{2+} este mai mare decât raza Fe^{3+}).

Raza ionică, pm



Număr atomic

Raza ionică, pm



Număr atomic

3. Energia de ionizare reprezintă energia consumată la îndepărtarea unuia sau mai multor electroni dintr-un atom izolat în stare gazoasă sau energia absorbită la formarea unui ion pozitiv din atomul liber; se măsoară în electronvolţi (eV).

Energia primară de ionizare (I_1) este energia consumată la smulgerea primului electron din configuraţia electronică a atomului neutru; energia secundară de ionizare (I_2) este energia consumată la smulgerea celui de-al doilea electron din configuraţia electronică a ionului cu sarcina +1; energia terţiară de ionizare este energia de ionizare pentru al 3-lea electron (I_3); valoarea energiei de ionizare creşte brusc după prima treaptă de ionizare:

$$I_1 < I_2 < I_3 \ldots$$

pentru că al doilea, al treilea electron vor fi eliminaţi din ioni pozitivi, în care atracţia electrostatică a sarcinii nucleare asupra fiecărui electron este mai mare.

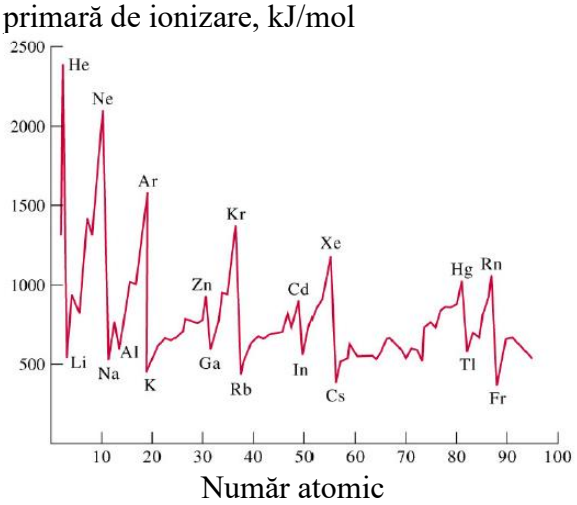
În perioadă, energia primară de ionizare creşte de la grupa 1 la grupa 18, deci odată cu creşterea numărului atomic Z. Elementele care au în stratul exterior configuraţii electronice stabile au energii de ionizare mai mari:

- elementele grupei 2 – configuraţie electronică în stratul exterior ns^2,

• elementele grupei 15 - configuraţie ns^2np^3 (substrat semiocupat),

• elementele grupei 12 – configuraţie $ns^2(n-1)d^{10}$.

În grupe, energia primară de ionizare scade cu creşterea numărului atomic Z, deci odată cu creşterea numărului de straturi ocupate cu electroni şi cu micşorarea atracţiei electrostatice a nucleului asupra electronilor din stratul exterior ca urmare a depărtării de nucleu.

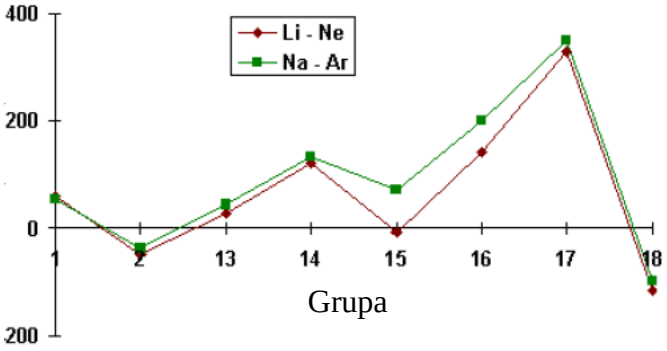


4. Afinitatea pentru electroni reprezintă energia degajată (sau consumată!) de un atom izolat în fază gazoasă care acceptă un electron şi se transformă într-un ion negativ, un anion. Acceptarea a doi sau mai mulţi electroni în configuraţia unui atom se face cu consum de energie. Valoarea negativă reprezintă energia realizată, eliberată de un atom la acceptarea unui electron; cu cât această valoare este mai negativă, cu atât atomul are tendinţă mai mare de a accepta un electron.

În perioadă, afinitatea pentru electron creşte, este din ce în ce mai negativă, pe măsură ce creşte numărul atomic Z (excepţie fac elementele grupei 2 şi 18). În grupe, afinitatea pentru electron scade cu creşterea

numărului atomic Z, deoarece electronul se adaugă pe un nivel a cărui distanţă de la nucleu creşte odată cu numărul de straturi.

Afinitatea pentru electroni, kJ/mol



5. Caracterul electrochimic este o măsură directă a tendinţei elementelor de a forma ioni în soluţie.

Metalele formează ioni pozitivi, prin cedare de electroni, conform reacţiei:

$$M \xrightarrow{-ne^-} M^{n+}$$

şi prezintă caracter electropozitiv. Caracterul electropozitiv reprezintă proprietatea atomilor elementelor de a ceda electroni şi de a forma ioni pozitivi. Metalele sunt ordonate în sensul descrescător al caracterului electropozitiv în seria activităţii metalelor (seria Beketov-Volta sau seria tensiunilor chimice):

Li, K, Rb, Cs, Ra, Ba, Sr, Ca, Na, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Mg, Y, Am,
Lu, Sc, Pu, Th, Be, U, Hf, Al, Ti, Zr, Mn, V, Nb, Se, Zn, Cr, Ta, Ga,
Fe, Cd, In, Co, Ni, Mo, Sn, Pb, $\underline{H_2}$, W, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pt, Au,

serie în care tendinţa atomilor metalici de a ceda electroni este comparată cu tendinţa atomului de hidrogen de ceda electroni.

Caracterul electropozitiv al elementelor variază astfel:

- în grupele principale creşte de sus în jos odată cu creşterea numărului atomic Z, deci cu creşterea numărului de straturi ocupate cu electroni,
- în perioade scade de la grupa 1 la grupa 14, odată cu creşterea numărului atomic Z şi cu creşterea numărului de electroni cedaţi.

Cel mai electropozitiv element din sistemul periodic este franciul, Fr, dar pentru că este element radioactiv, cel mai electropozitiv element este considerat cesiul, Cs.

Cu cât caracterul electropozitiv al unui element este mai accentuat, cu atât reactivitatea chimică a elementului respectiv este mai mare:

• variaţia caracterului electropozitiv ↔ variaţia caracterului metalic ↔ variaţia reactivităţii în grupă

– reacţia metalelor alcaline cu apa:

$$2Na + 2H\text{-}OH \rightarrow 2NaOH + H_2$$

$$2K + 2H\text{-}OH \rightarrow 2KOH + H_2$$

Metalele alcaline reacţionează foarte uşor, chiar violent, cu oxigenul şi cu apa, astfel încât este necesară păstrarea lor sub petrol. Reacţia sodiul cu apa este violentă, căldura degajată în urma reacţiei putând topi metalul nereacţionat; potasiul reacţionează cu apa şi mai energic decât sodiul, căldura degajată aprinzând instantaneu hidrogenul degajat din reacţie, ceea ce poate provoca chiar explozii.

• variaţia caracterului electropozitiv ↔ variaţia caracterului metalic ↔ variaţia reactivităţii în perioadă

– reacţia metalelor din perioada a 3-a cu apa:

- reacţie Na cu apa este violentă la temperatura camerei:

$$2Na + 2H\text{-}OH \rightarrow 2NaOH + H_2$$

- reacţia Mg cu apa decurge la uşoară încălzire:

$$Mg + 2H\text{-}OH \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2$$

- reacţia Al cu apa decurge la încălzire puternică:

$$2Al + 6H\text{-}OH \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2$$

• variaţia caracterului electropozitiv ↔ variaţia caracterului metalic ↔ variaţia tăriei bazelor (hidroxizilor metalici) în grupă şi în perioadă

Similar cu caracterul electropozitiv variază şi tăria bazelor.

– variaţia în perioada a 3-a:

$NaOH$	$Mg(OH)_2$	$Al(OH)_3$
bază tare	bază tărie medie	bază cu caracter amfoter

→ scade tăria bazelor

– variaţia în grupa a 2-a:

$Be(OH)_2$	$Mg(OH)_2$	$Ca(OH)_2$	$Sr(OH)_2$	$Ba(OH)_2$
bază cu caracter amfoter	bază de tărie medie	bază tare	bază tare	bază tare

→ creşte tăria bazelor

Nemetalele formează ioni negativi, prin acceptare de electroni:

$$N \xrightarrow{+ne^-} M^{n-}$$

şi prezintă caracter electronegativ**.** Caracterul electronegativ reprezintă proprietatea atomilor elementelor de a accepta electroni şi de a forma ioni negativi.

Elementele au un caracter electronegativ cu atât mai accentuat cu cât acceptă un număr mai mic de electroni şi pe un strat mai apropiat de nucleu, unde forţa de atracţie exercitată de nucleu este mai mare. Aceste elemente sunt nemetale, deci îşi manifestă caracterul nemetalic. În grupe, caracterul electronegativ scade de sus în jos, odată cu creşterea numărului atomic Z, deci cu creşterea numărului de straturi ocupate cu electroni iar în perioade,

caracterul electronegativ creşte de la grupa a 14-a la grupa a 17-a, odată cu creşterea numărului atomic Z, adică cu micşorarea numărului de electroni captaţi şi creşterea sarcinii nucleare.

Fluorul este elementul cel mai electronegativ din sistemul periodic.

Variaţia caracterului electronegativ al elementelor în grupe şi în perioade influenţează caracterul acido-bazic al compuşilor binari cu hidrogenul, H_nE, ai elementelor:

- în perioadă, caracterul acid al hidracizilor creşte cu creşterea caracterului electronegativ al elementului E:

NH_3	H_2O	HF
bază slabă	amfolit acido-bazic	acid de tărie medie

creşte caracterul acid cu creşterea caracterului electronegativ al elementului

H_2S	HCl
acid slab	acid tare

creşte caracterul acid cu creşterea caracterului electronegativ al elementului

- în grupă, caracterul acid al hidracizilor scade cu creşterea caracterului electronegativ al elementului:

HF	HCl	HBr	HI
acid de tărie medie	acid tare	acid tare	acid tare

creşte caracterul acid cu scăderea caracterului electronegativ al elementului

Variaţia caracterului electronegativ al elementelor în grupe şi în perioade influenţează tăria oxoacizilor elementelor:

- în perioadă, pentru oxoacizii cu elementul central la stare de oxidare maximă, tăria oxoacizilor creşte cu creşterea caracterului electronegativ al elementului:

H_4SiO_4	H_3PO_4	H_2SO_4	$HClO_4$
acid slab	acid tărie medie	acid tare	acid foarte tare

creşte caracterul acid cu creşterea caracterului electronegativ al elementului

- în grupă, pentru oxoacizii cu elementul central la aceeaşi stare de oxidare (de obicei stare de oxidare maximă), tăria oxoacizilor scade cu scăderea caracterului electronegativ al elementului:

HNO_3	H_3PO_4	H_3AsO_4	$H[Sb(OH)_6]$
acid tare	acid tărie medie	acid slab	acid foarte slab

scade caracterul acid cu scăderea caracterului electronegativ al elementului

6.Valenţa reprezintă capacitatea de combinare a atomilor unui element cu atomii altui element. Se foloseşte conceptul de stare de oxidare (număr de oxidare), care faţă de conceptul de valenţă are avantajul că nu face nici o presupunere referitoare la natura legăturii chimice.

Valenţa elementelor este determinată de poziţia lor în sistemul periodic: pentru elementele situate în grupele 1-4, valenţa este dată de numărul grupei, pentru elementele situate în grupele 15-17, valenţa este dată de diferenţa 8-numărul grupei, în timp ce metalele tranziţionale prezintă mai multe stări de valenţă.

Numărul de oxidare pe care un element îl manifestă într-un compus reprezintă o sarcină formală atribuită acestuia şi se obţine prin suma algebrică a sarcinilor ionice ale atomilor cu care se leagă atomul considerat, atribuind sarcini negative atomilor mai electronegativi. Pentru stabilirea numărului de oxidare al unui element se ţine seama de următoarele reguli:

- numărul de oxidare a elementelor în stare liberă este zero: Na, Mg, Al, Zn,
- numărul de oxidare al hidrogenului în compuşi este +1, cu excepţia hidrurilor metalice în care hidrogenul are numărul de oxidare –1: $H^{+1}Cl$, $H^{+1}NO_3$, $NH_3{}^{+1}$, $CH_4{}^{+1}$, NaH^{-1}, $MgH_2{}^{-1}$, $CaH_2{}^{-1}$,
- numărul de oxidare al oxigenului în compuşi este –2, cu excepţia apei oxigenate şi a peroxizilor în care oxigenul are numărul de oxidare –1: H_2O^{-2}, Na_2O^{-2}, CaO^{-2}, $H_2O_2{}^{-1}$, $Na_2O_2{}^{-1}$, $CaO_2{}^{-1}$,

- numărul de oxidare depinde de electronegativitatea elementelor: $C^{-4}H_4^{+1}$, $C^{+4}Cl_4^{-1}$,

- suma algebrică a numerelor de oxidare ale elementelor în compuşii chimici este zero: $H^{+1}N^{+5}O_3^{-2}$, $H_2^{+1}S^{+6}O_4^{-2}$, $H^{+1}Cl^{+7}O_4^{-2}$, $Al_2^{+3}O_3^{-2}$.

Comportarea chimică a metalelor de tip s şi p poate fi explicată prin tendinţa acestor elemente de a realiza configuraţia electronică stabilă a gazului rar cel mai apropiat, ceea ce conduce la ideea unei stări de oxidare egală cu numărul grupei din care face parte elementul şi care cu foarte puţine excepţii constituie singura stare de oxidare a elementului respectiv. Metalele de tip p prezintă şi a doua treaptă de valenţă, cu două unităţi mai mică decât numărul grupei, consecinţă a configuraţiei electronice a ultimului strat: ns^2np^x, implicit a faptului că aceste elemente pot participa la formarea legăturilor chimice cu toţi electronii de pe ultimul strat sau numai cu electronii din substratul p, electronii din orbitalul s fiind consideraţi inerţi. În ceea ce priveşte stabilitatea stării de oxidare superioare, aceasta scade în grupă odată cu creşterea numărului de straturi electronice. De exemplu: staniul şi plumbul formează compuşi în care numărul de oxidare al metalului este +2 şi +4. În cazul staniului sunt mai stabili compuşii în care N.O. este +4 în timp ce pentru plumb sunt mai stabili compuşii în care N.O. este +2. Comportare similară: Sb (+5) şi Bi (+3).

În cazul metalelor tranziţionale, starea de oxidare prezintă o gamă mult mai mare de valori. Şi în acest caz, starea de oxidare maximă pe care metalele o manifestă în combinaţiile lor este dată de numărul grupei. O excepţie de la această comportare o constituie elementele din grupa 11: Cu, Ag şi Au, care pe lângă starea de oxidare +1, manifestă şi stări de oxidare superioare: Cu (+2, +3), Ag (+2) şi Au (+3). În ceea ce priveşte stabilitatea stării de oxidare superioare, în cazul metalelor tranziţionale se constată

variaţie inversă faţă de comportarea metalelor de tip p, adică starea de oxidare superioară creşte în grupă odată cu creşterea numărului de straturi electronice. Această variaţie este atribuită faptului că odată cu trecerea de la prima serie de metale tranziţionale la a doua, respectiv de la a doua serie la a treia, scade separarea energetică între orbitalele s şi d şi electronii de valenţă sunt din ce în ce mai slab atraşi de nucleu. Datorită acestui fapt, stabilitatea stărilor de oxidare superioare creşte în grupă odată cu numărul de straturi în timp ce stările de oxidare inferioare devin mai puţin importante.

Grupa IA (1) - metale alcaline: (H) Li, Na, K, Rb, Cs, Fr (ns^1)

N.O.= +1

Hidrogenul prezintă un caz particular: N.O.= +1 (HCl), N.O.= –1 (NaH)

Grupa IIA (2) - metalele alcalino-pământoase: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra (ns^2)

N.O.= +2 ($MgCl_2$)

Grupa IIIA (13): B, Al, Ga, In, Tl (ns^2np^1)

N.O.= +3 (Al_2O_3, $TlCl_3$) N.O.= +1 (TlCl)

Grupa IVA (14) – grupa carbonului: C, Si, Ge, Sn, Pb (ns^2np^2)

N.O.= +4 (CO_2,PbO_2) N.O.= +2 (CO, PbO) N.O.=–4 (CH_4)

Grupa VA (15) – grupa azotului: N, P, As, Sb, Bi (ns^2np^3)

N.O.= –3 (NH_3) N.O.= +3 (HNO_2) N.O.= +5 (HNO_3)

Grupa VIA (16) – grupa oxigenului: O, S, Se, Te, Po (ns^2np^4)

N.O.= –2 (H_2O) N.O.= +4 (H_2SO_3) N.O.= +6 (H_2SO_4)

Grupa VIIA (17) –halogeni: F, Cl, Br, I, At (ns^2np^5)

N.O.= –1 (HCl) N.O.= +5 ($HClO_3$) N.O.= +7 ($HClO_4$)

Grupa VIIIA (18) – gaze nobile, rare: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn (ns^2np^6)

N.O.= 0 (Ne, Ar)

7. Metale

Caracterizarea metalelor. Metalele sunt elemente chimice electropozitive, cu luciu metalic, opace, cu proprietăţi mecanice speciale, conductibilităţi termice şi electrice excepţional de mari şi structură cristalină compactă. Majoritatea metalelor adoptă tipuri de reţele cristaline care se remarcă prin numere de coordinaţie mari (8 sau 12): cubică cu feţe centrate, hexagonal compactă, cubică centrată intern; un număr redus de metale prezintă alte tipuri de reţele: rombică, tetragonală, romboedrică şi unele metale, cum ar fi fierul, manganul, prezintă mai multe modificaţii polimorfe.

Toate metalele sunt solide, cu excepţia mercurului care este lichid şi se caracterizează prin insolubilitate în dizolvanţi comuni, fiind solubile la cald numai în alte metale, cu formare de aliaje. În stare solidă, majoritatea metalelor reflectă aproape în întregime radiaţiile din domeniul vizibil şi sunt alb-argintii sau alb-cenuşii. Singurele metale intens colorate sunt Cu (roşu) şi Au (galben) care prezintă o absorbţie selectivă. Cuprul absoarbe lumina verde şi aurul lumina albastră, apărând colorate în culorile complementare radiaţiei absorbite.

Metalele sunt practic opace deoarece nu permit trecerea luminii nici chiar prin foiţe subţiri, fenomen ce se datorează structurii metalice caracteristice, care permite electronilor de valenţă din benzile de energie să absoarbă toată energia luminoasă şi să o transforme în energie calorică.

Metalele prezintă luciu metalic, acesta fiind determinat de proprietatea metalelor de a reflecta puternic lumina. În timp ce metalele puternic electropozitive (alcaline şi alcalino-pământoase) prezintă luciu metalic doar

în tăietură proaspătă, majoritatea metalelor au luciu metalic conservabil în timp.

Duritatea este proprietatea care reflectă rezistenţa opusă de suprafaţa unui metal la acţiunea unei forţe mecanice externe, cum ar fi zgârierea sau pătrunderea unui penetrator. În grupele principale, duritatea scade de sus în jos şi variază invers în grupele secundare. În perioade, duritatea creşte cu numărul atomic până la elementele din grupa VIIIB, apoi scade în grupele IB şi IIB. Metalele cele mai dure sunt reniul (Re) şi beriliul (Be), cel mai puţin dur este cesiul (Cs).

Plasticitatea implică proprietatea metalelor de a fi prelucrate sub acţiunea unei forţe exterioare, fără a se fisura sau sfărâma. Cel mai plastic metal este Au, urmează Ag, Pt. Maleabilitatea este proprietatea metalelor de a fi prelucrate în foi subţiri, prin laminare. Cel mai laminabil metal este Au, din el obţinându-se foiţe groase de 0,08μ. Ductilitatea este proprietatea metalelor de a fi trase în fire, prin procesul de filare. Cel mai ductil metal este Au: din 1 g aur se poate trage un fir lung de 2km. Tenacitatea exprimă rezistenţa la rupere a unui fir metalic sub acţiunea unei forţe de tracţiune. Cel mai tenace fir metalic este cel de wolfram (W).

Comparativ cu nemetalele, la care densitatea variază în limite mici, la metale, ea variază mult: de la 0,53 pentru litiu, cel mai uşor metal, până la 22,6 pentru osmiu, cel mai greu metal. Densităţile cresc în grupe odată cu creşterea numărului de straturi iar în perioade cresc până la metalele din grupa VIIIB şi apoi scad până la capătul perioadelor. După densitate, metalele se clasifică în metale uşoare (<5) şi metale grele (>5).

Temperaturile de topire şi fierbere ale metalelor sunt mai ridicate decât ale nemetalelor. Metalele din blocul s şi p sunt mai uşor fuzibile decât metalele tranziţionale, cu excepţia mercurului. În perioade, punctele de

topire cresc cu numărul atomic până la elementele din grupa VIB, după care scad neregulat. În cazul metalelor tranziţionale, punctele de topire cresc în grupă odată cu creşterea numărului de straturi, variaţia fiind inversă pentru metalele de tip s şi p.

Conductibilitatea termică a metalelor se datorează mobilităţii electronilor din stratul de valenţă. Fenomenul de transmitere a căldurii în masa metalelor are loc astfel: încălzind o bară de metal la un capăt, electronii din banda de energie a reţelei metalice care se ciocnesc cu un atom „cald" îşi măresc energia cinetică. În mişcarea lor, ei transmit imediat excesul de energie astfel dobândit, unor atomi „reci", în felul acesta, electronii jucând un rol important în transferul energiei cinetice de la un atom la altul. Conductibilitatea termică se exprimă în cal/cm. Cea mai bună conductibilitate termică o au Ag (=1, considerat etalon), Cu (=0,94), Au (=0,75), Al (=0,55).

Conductibilitatea electrică este cea mai importantă proprietate a metalelor. Transportul curentului electric prin metale are loc prin intermediul electronilor, fără migrare de materie. Luând mercurul (Hg) ca etalon (=1), s-au determinat conductibilităţile electrice ale celorlalte metale. Cea mai mare conductibilitate electrică o prezintă Ag (63,9), urmat de Cu (=55,6), Au (=38,5) etc. iar cele mai mici conductibilităţi se înregistrează la Bi (=0,9) şi Hg (=1). Wiedemann şi Franz au stabilit experimental că raportul dintre conductibilitatea termică (K) şi conductibilitatea electrică (γ) are aproximativ aceeaşi valoare pentru toate metalele la temperatură constantă:

$$\frac{K}{\gamma} = 1{,}6 \cdot 10^{-6},$$

ceea ce indică faptul că cele două conductibilităţi au aceeaşi origine.

Aliaje. În tehnică se folosesc rareori metale în stare pură, de obicei, utilizându-se aliaje. Aliajele sunt sisteme solide sau lichide, omogene sau eterogene, compuse din două sau mai multe metale. Aliajele se obţin prin topirea metalelor, de obicei la temperatură superioară temperaturii de topire a unuia dintre ele sau a ambelor metale şi răcirea amestecului. În anumite cazuri, se pot obţine direct aliaje plecând de la minereuri complexe (de exemplu la obţinerea ferotitanului sau ferocromului se pleacă de la ilmenit, respectiv cromit) sau prin adăugarea unor anumite cantităţi de feroaliaje (ferocrom, feromangan, feronichel) la fontă decarburată pentru obţinerea de oţeluri speciale. Se obţin câteodată aliaje prin electroliza unui amestec de două săruri (aliaj Ni-Mg, alame) sau prin depunerea unui metal pe un electrod confecţionat din alt metal (amalgame). Sunt rare cazurile de metale care nu se amestecă în stare topită (perechile Al-Fe, Al-Sb şi Fe-Pb). Există unele cazuri, când într-un anumit domeniu de concentraţii metalele nu sunt miscibile (perechile Cu-Pb şi Pb-Zn) dar acest domeniu poate fi micşorat prin ridicarea temperaturii.

Prin solidificarea amestecurilor de metale se obţin aliaje cu o structură mai mult sau mai puţin complexă. La solidificarea unui amestec omogen format din două metale pot să apară următoarele situaţii:

- amestecul rămâne omogen şi în fază solidă, caz în care se obţine o soluţie solidă,
- amestecul se separă în două sau mai multe faze (sistem neomogen), fazele putând fi: metale pure, soluţii solide ale celor două metale, combinaţii intermetalice, faze intermediare sau un amestec al acestora.

Datorită acestui fapt, natura aliajelor este uneori foarte complexă. Foarte rar se observă fiecare caz separat; de obicei, în unele domenii de concentraţie se formează soluţii solide iar în altele amestecuri eutectice sau combinaţii

intermetalice şi amestecuri eutectice astfel încât diagramele de solidificare şi analiză termică sunt destul de complicate. Comportarea la solidificare a unui amestec de metale este controlată de electronegativitatea elementelor, structura cristalină, dimensiunile atomice şi concentraţia electronilor de valenţă.

Din studiul diagramelor de solidificare şi analiză termică, s-a ajuns la concluzia că există cel puţin trei tipuri de faze solide care pot fi cuprinse în categoria aliajelor, şi anume: soluţii solide, combinaţii intermetalice şi faze intermediare. Formarea uneia sau alteia din cele trei tipuri de faze este determinată de alegerea metalelor ce se combină pentru a forma aliajul. Pentru a genera serii continue de soluţii solide, este necesar ca metalele ce se combină să aibă proprietăţi chimice asemănătoare şi valori ale razelor atomice apropiate. În combinaţiile intermetalice, metalele participă în proporţii stoechiometrice definite, în unele cazuri având valenţele uzuale (Mg_2Si, Mg_3As_2) iar în alte cazuri, formulele brute indică valenţe anormale ale elementelor (LiZn, CoSb, FeSb). Fazele intermediare apar pentru anumite aliaje, având un domeniu de stabilitate limitat, valabil doar la anumite concentraţii şi temperaturi (de exemplu: formele α, β, γ ale aliajelor Cu-Zn).

Unele aliaje conţin nemetale, precum carbonul, siliciul şi fosforul (fontele şi oţelurile reprezintă aliaje ale fierului cu carbonul) dar majoritatea aliajelor sunt făcute în întregime din metale.

Punctul de topire al aliajelor este de obicei mai coborât decât al componentului cel mai uşor fuzibil din aliaj iar duritatea este, dimpotrivă, mai mare decât a fiecărui component. Densitatea aliajului este, de obicei, intermediară între cele două componente, în timp ce rezistenţa faţă de agenţii chimici este îmbunătăţită.

Oţelurile au un modul şi o limită de elasticitate ridicate, dar prezintă dezavantajul unei densităţi mari şi, cu excepţia oţelurilor inoxidabile, au o rezistenţă scăzută la coroziune. Un criteriu de clasificare a oţelurilor inoxidabile îl reprezintă rezistenţa la coroziunea prin ciupituri. Acest tip de coroziune este caracterizat prin timpul de incubaţie.

Aliajele de aluminiu au o densitate scăzută, proprietăţi mecanice specifice bune şi rezistenţă satisfăcătoare la coroziune. Rezistenţa lor mecanică la temperaturi mai mari de 150^0C pune o serie de probleme în ceea ce priveşte rezistenţa lor la oboseală şi la coroziune datorită tensiunilor interne. Aceste aliaje se sudează destul de greu şi sunt relativ scumpe.

Aliajele de cupru sunt bune conducătoare de căldură şi electricitate, rezistă bine la temperaturi ridicare şi la uzură, dar sunt sensibile la coroziune şi destul de scumpe.

La temperatură înaltă, aliajele de nichel păstrează o rezistenţă mecanică bună şi o excelentă rezistenţă la coroziune, ceea ce permite compensarea preţului şi a densităţii lor ridicate.

Legătura metalică. În linii generale, metalele sunt elemente chimice electropozitive, cu luciu metalic, opace, cu proprietăţi mecanice speciale, conductibilităţi termice şi electrice excepţional de mari şi structură cristalină compactă. Toate metalele sunt solide, cu excepţia mercurului care este lichid şi se caracterizează prin insolubilitate în dizolvanţi comuni, fiind solubile la cald numai în alte metale, cu formare de aliaje. Datorită faptului că proprietăţile metalelor variază în limite relativ mari de la un metal la altul, caracterul metalic nu poate fi determinat de o singură proprietate, ci numai de ansamblul proprietăţilor comune, reprezentative.

Teoria legăturii metalice a cunoscut, de la început, o abordare diferită faţă de teoria clasică a legăturii chimice, fără însă a exclude tendinţe

de apropiere între teoriile respective. Proprietăţile fizice ale metalelor, în general, şi proprietatea lor de a conduce curentul electric, în special, au respins existenţa în reţelele cristaline ale metalelor a unor legături de natura celor care apar în compuşii chimici. Aceste proprietăţi sunt incompatibile cu existenţa unor legături ionice în cristalele metalice, formate dintr-un singur tip de atomi. Pe de altă parte, numerele de coordinaţie mari ale atomilor din reţeaua metalică (8 sau 12) nu sunt compatibile cu realizarea unor legături covalente. Aceste considerente conduc la ideea că atomii de metale sunt legaţi între ei printr-o legătură chimică diferită de cele întâlnite la nemetale, numită legătură metalică.

În vederea explicării proprietăţilor caracteristice ale metalelor şi a stării metalice au fost elaborate mai multe teorii: modelul ionic, teoria electronilor liberi, teoria cuantică a legăturii metalice.

Modelul ionic. Pentru descrierea stării metalice a fost aplicat un model ionic, elaborat de Haber, în care se presupunea că reţeaua metalică derivă dintr-o reţea ionică prin înlocuirea anionilor cu electroni. Pe baza acestui model s-a calculat energia de reţea pentru unele metale, aplicând relaţia Born-Landé:

$$U = -\frac{NAe^2}{r}(1-\frac{1}{m})$$

unde: N - numărul lui Avogadro, A – constanta lui Madelung, r – raza atomului, m – coeficient de repulsie (m=3 pentru metale alcaline).

Energia de reţea reprezintă cantitatea de energie eliberată la formarea unui mol de substanţă din ioni gazoşi aflaţi la infinit şi aduşi în reţea. S-a calculat energia de reţea pentru o serie de metale, însă rezultate acceptabile s-au obţinut doar pentru metalele alcaline. În plus, modelul nu explică conductibilitatea termică şi electrică.

Teoria electronilor liberi. Pentru explicarea conductibilităţii electrice a metalelor, Drude (1900) şi Lorentz (1916) au elaborat teoria electronilor liberi. Se considera că reţeaua metalică este formată din cationii rezultaţi prin ionizarea atomilor metalici şi electronii de valenţă ai metalelor. Electronii de valenţă desprinşi din atomii de metal formează un „gaz" sau un „nor" electronic, care nu părăseşte reţeaua metalică şi care este repartizat uniform prin golurile reţelei, unde efectuează o mişcare dezordonată, întocmai ca moleculele unui gaz oarecare.

Teoria electronilor liberi susţine că interacţiunea dintre ionii pozitivi şi gazul electronic constituie legătura metalică. Prezenţa cationilor şi electronilor cu aspect mobil explică satisfăcător conductibilitatea termică şi electrică, opacitatea şi proprietăţile mecanice ale metalelor. Teoria nu a explicat natura şi caracterul forţelor de legătură interatomice din metale şi a dat rezultate nesatisfăcătoare în încercarea de a calcula căldura specifică a metalelor asimilând gazul electronic cu un gaz monoatomic perfect.

Teoria cuantică a legăturii metalice. Se bazează pe cele două metode fundamentale de studiu ale legăturii chimice: metoda legăturii de valenţă şi metoda orbitalilor moleculari.

Metoda legăturii de valenţă, dezvoltată de Pauling, consideră legătura metalică drept o covalenţă delocalizată. Electronii mobili din metal au o libertate de mişcare limitată numai în direcţia nucleelor atomilor din reţea. Totodată, Pauling a introdus noţiunea de valenţă metalică, noţiune care se referă la numărul de electroni cu care fiecare atom de metal participă efectiv la legătură în reţeaua cristalină. Valenţa metalică este diferită de starea de oxidare a atomului în combinaţiile sale.

Pentru stabilirea valenţei metalice se procedează astfel: se decuplează electronii din subnivelele de valenţă din atom, îşi inversează

spinul şi promovează în orbitalii vacanţi din reţea astfel încât un orbital p sau d să rămână liber pentru a primi perechea de electroni a structurii ionice. Valenţa metalică este dată de numărul de electroni necuplaţi de pe subnivelele din reţeaua metalică şi poate lua valori cuprinse între 1 şi 6.

Atom	Configuraţia electronică şi subnivelele de valenţă în atom	Subnivelele de valenţă în reţeaua metalică	Valenţa metalică
$_{19}$K	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ 4s 3d 4p	4s 3d 4p x - orbital păstrat vacant	1
$_{20}$Ca	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ 4s 3d 4p	4s 3d 4p	2
$_{22}$Ti	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ 4s 3d 4p	4s 3d 4p	4
$_{24}$Cr	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ 4s 3d 4p	4s 3d 4p	6
$_{25}$Mn	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$ 4s 3d 4p	4s 3d 4p	6
$_{26}$Fe	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ 4s 3d 4p	4s 3d 4p	6
$_{27}$Co	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$ 4s 3d 4p	4s 3d 4p	6

Valenţa metalică maximă este 6 deoarece acesta este numărul maxim de valenţe pe care le poate realiza un atom în reţeaua metalică, după cele 6 direcţii în spaţiu. Din această cauză, valoarea ei rămâne 6 chiar dacă numărul de electroni necuplaţi este mai mare (7 în cazul Mn, Co şi 8 la Fe).

Tăria legăturii metalice este determinată de numărul de atomi pe care se repartizează perechile de electroni de legătură astfel că la elementele din grupa IA, perechea de electroni de legătură se repartizează la opt atomi

vecini (cub centrat intern) şi deci, fiecărei perechi de atomi îi revine o optime de legătură. La elementele grupei IIA, fiecărei perechi de atomi îi revine un sfert de legătură deoarece cele două perechi de electroni de legătură se repartizează în opt sensuri (cub centrat intern) iar la elementele grupei VIIIB, unde valenţa maximă este şase, cele şase perechi de electroni de legătură se repartizează la doisprezece atomi vecini, revenind fiecărei perechi de atomi o jumătate de legătură. Deci, tăria legăturii metalice creşte cu creşterea numărului de electroni din stratul de valenţă.

Metoda orbitalilor moleculari (teoria benzilor sau a zonelor), elaborată de Fermi, consideră legătura metalică o legătură covalentă delocalizată extinsă sau policentrică, formată în câmpul tuturor nucleelor atomilor ce constituie reţeaua metalică.

Se cunoaşte că: doi orbitali atomici se combină atunci când au aceeaşi simetrie şi energii apropiate, numărul de orbitali atomici este egal cu numărul de orbitali moleculari şi prin combinarea a doi orbitali atomici se formează un orbital molecular de legătură (liant) şi un orbital molecular de antilegătură (antiliant), cu energie mai ridicată. Orbitalii moleculari de legătură formează porţiunea cea mai joasă a benzilor de energie, denumită bandă de valenţă. Banda de valenţă poate fi ocupată mai mult sau mai puţin cu perechi de electroni, în funcţie de numărul de electroni din stratul de valenţă al metalului. Porţiunea ocupată cu electroni constituie banda de legătură iar porţiunea neocupată de energie superioară constituie banda de conducţie, unde pot circula electronii când se află sub influenţa unui câmp de forţe (diferenţă de potenţial electric, temperatură, etc.), determinând conductibilitatea electrică şi termică a metalelor.

În funcţie de gradul de ocupare cu perechi de electroni a benzii de legătură se pot explica proprietăţile metalelor. S-a constatat că atunci când

în banda de valenţă, electronii ocupă numai jumătate din nivelele energetice, conductibilitatea este mare. Dacă numărul de electroni este mai mic, scade numărul purtătorilor de sarcină şi conductibilitatea scade. Dacă numărul electronilor din banda de valenţă este mai mare înseamnă că rămân mai puţine nivele libere în banda de conducţie şi conductibilitatea scade.

În reţeaua metalică, spre deosebire de atomul izolat, există benzi de energie continuă pe care electronii se delocalizează, având o oarecare libertate de mişcare, fără să părăsească însă reţeaua, care este înconjurată de o barieră de potenţial. În cristalele metalice, trecerea electronilor de la un nucleu la altul se face fără consum de energie spre deosebire de atomul izolat sau chiar la atomii din reţelele semiconductorilor.

În semiconductori, porţiunea inferioară a benzii de legătură (cea ocupată cu perechi de electroni) este despărţită de porţiunea superioară (de conducţie) printr-o zonă în care probabilitatea existenţei norului de electroni este minimă astfel că tranziţia electronului din banda de legătură în banda de conducţie se face cu aport de energie (iluminare, iradiere cu UV, încălzire).

În concluzie, legătura metalică este legătură covalentă, puternic delocalizată care poate explica mulţumitor proprietăţile metalelor în funcţie de configuraţia electronică.

Metode de preparare a metalelor. În natură, metalele se găsesc atât în stare liberă (Au, Ag, Pt, Hg), cât şi sub formă de combinaţii, numite minerale sau minereuri.

Forma cea mai frecventă în care apar combinaţiile metalice sunt oxizi, sulfuri, carbonaţi, sulfaţi, azotaţi. Combinaţii importante:

- oxizi: α-Fe_2O_3 - hematitul, Fe_3O_4 - magnetita, α-Al_2O_3 - corindonul, TiO_2 - rutilul, SnO_2 - casiterita,
- sulfuri: FeS_2 - pirita, ZnS - blenda, PbS – galena,

- carbonaţi: $CaCO_3$ - calcit, $MgCO_3$ - magnezit, $FeCO_3$ - siderit,
- sulfaţi: $BaSO_4$ - baritina, $SrSO_4$ - stronţionita, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - ghips, $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ - ipsos,
- azotaţi: $NaNO_3$ - salpetru de Chile, KNO_3 - salpetru de India,
- halogeruri: NaCl - sarea gemă, KCl - silvina, CaF_2 - fluorina.

Mineralele se găsesc impurificate cu compuşi de natură calcaroasă, argiloasă, silicioasă. Aceste impurităţi, numite gangă sau steril îngreunează procesul de extracţie. În aceste condiţii, pentru obţinerea metalelor, minereurile sunt supuse unor operaţii ce vizează îndepărtarea sterilului, concentrarea şi transformarea compusului util într-o formă adecvată tehnologiei de extracţie a metalului. În acest scop se folosesc operaţii de preparare pe cale mecanică şi operaţii de preparare pe cale termică.

Operaţiile de preparare pe cale mecanică urmăresc reducerea dimensiunilor materialului brut până la limitele cerute de procesul tehnologic. Ele constau în sfărâmarea şi măcinarea mineralului cu ajutorul concasoarelor cu valţuri şi a morilor cu bile, clasarea fracţiunilor pe clase de dimensiuni folosind site sau ciururi speciale şi concentrarea, adică aducerea mineralului la un conţinut optim în elemente utile.

Concentrarea implică îndepărtarea sterilului din minereu şi eventual, separarea mineralelor utile între ele. Se realizează prin diverse metode: gravitaţională, magnetică, manuală etc. Metoda gravitaţională se bazează pe diferenţa de densitate a mineralului din minereu şi a sterilului şi se execută cu ajutorul fluidelor dense (apa) în aparate cu curent ascendent, pe jgheaburi de spălare şi mese. Separarea magnetică se utilizează în cazul mineralelor care prezintă proprietăţi magnetice şi se face cu ajutorul electromagneţilor

industriali. Separarea manuală implică selectarea mineralelor după aspect (culoare, formă, luciu metalic, etc.).

Cea mai utilizată metodă de concentrare este flotaţia, metodă care se bazează pe diferenţa proprietăţilor superficiale (hidrofile şi hidrofobe) ale mineralelor unui minereu. Datorită acestor proprietăţi, unele minerale plutesc sub formă de pulberi fine la suprafaţa apei (minerale hidrofobe, neudabile) şi altele nu plutesc (minerale hidrofile, udabile). Procedeul constă în aderarea selectivă a particulelor minerale suspendate în apă la suprafaţa dintre două faze (aer - apă). Astfel, prin suspensia apoasă de minereu fin măcinat se trece un curent de aer. Particulele care nu manifestă afinitate pentru apă se ridică împreună cu bulele de aer la suprafaţa lichidului, formând spuma, pe când particulele care sunt udate de apă (ganga) rămân în lichid şi se depun.

Capacitatea de plutire a mineralelor se poate crea sau distruge cu ajutorul unor reactivi chimici capabili sa modifice proprietăţile superficiale ale particulelor minerale (spumanţi, colectori, dispersanţi sau activanţi). Spumanţii sunt reactivi care formează şi stabilizează spuma, favorizând alipirea la suprafaţa particulelor minerale, făcându-le să plutească (uleiul de pin, uleiul de terebentină). Colectorii sunt reactivi care măresc caracterul hidrofob al mineralelor, reducând udabilitatea şi făcându-le să plutească mai uşor (acidul oleic, toluidina, xilina). Dispersanţii sunt reactivi care anulează caracterul hidrofob al mineralelor (cianuri, sulfuri, sulfaţi, hidroxizi alcalini). Activanţii sunt substanţe ce distrug efectul dispersanţilor, redând particulelor minerale proprietăţile iniţiale de a flota (laptele de var, acidul sulfuric).

Operaţiile de preparare pe cale termică se aplică concentratelor obţinute şi urmăresc uscarea, prăjirea, calcinarea şi aglomerarea particulelor

minerale. Uscarea implică îndepărtarea umidităţii totale a concentratelor prin încălzire între 450-900^{0}C şi se face în instalaţii speciale, numite tobe de uscare. Concentratele sulfuroase sunt supuse prăjirii oxidante, la temperaturi înalte (~900^{0}C), când sulfurile se transformă în oxizi sau prăjirii sulfatizante, la temperaturi joase (~500^{0}C), când sulfurile se transformă în sulfaţi.

$$2MS + 3O_2 \rightarrow 2MO + 2SO_2 \qquad M - Pb, Zn$$

$$MS + 2O_2 \rightarrow MSO_4 \qquad M - Cu$$

Carbonaţii suferă disociere termică:

$$MCO_3 \rightarrow MO + CO_2 \qquad M - Ca, Mg, Fe$$

Concentratele se aglomerează prin sinterizare folosind cuptoare cu masă rotativă sau cu bandă, în care mineralele sunt umectate şi amestecate cu var, praf de cocs şi cărbuni.

În funcţie de natura mineralelor se folosesc diverse metode pentru prepararea metalelor: metode de reducere chimică, metode de disociere termică şi metode electrochimice.

Reducerea chimică se pot realiza pe cale uscată şi pe cale umedă. Reducerea pe cale uscată constă în reducerea la cald a unor oxizi metalici cu o serie de agenţi reducători. Cei mai importanţi agenţi reducători sunt: C, CO, H_2 şi unele metale. S-a observat că reducerea oxizilor metalici este determinată de căldura lor de formare, în sensul că, cei care se reduc mai uşor sunt oxizii a căror căldură de formare este mai mică, de exemplu: NiO, Ag_2O, CuO (-165kj/mol), Cu_2O (-167kj/mol), FeO, Fe_2O_3, ZnO, CoO, Co_2O_3, Cr_2O_3, PbO_2.

Cel mai bun reducător este C (cocsul), dar fiind solid, contactul cu particulele de minereu nu este prea intim şi din această cauză, reducerea este

realizată de produsul de oxidare parţială a lui, CO. Prin reducere cu C sub formă de cocs se obţine metalul din oxidul metalic şi CO_2, conform reacţiei:

$$2MeO + C \rightarrow 2Me + CO_2$$

Nu sunt reduşi cu C, oxizii metalelor care pot forma carburi în reacţia cu C, adică oxizii metalelor alcaline, metalelor alcalino-pământoase, Al, Mn, Ti.

Prin reducere cu CO se obţine metalul din oxidul metalic şi CO_2, conform ecuaţiei generale:

$$MeO + CO \rightarrow Me + CO_2$$

Reducerea cu H_2 a oxizilor metalici conduce la obţinerea metalului din oxidul metalic şi apă, conform ecuaţiei generale:

$$MeO + H_2 \xrightarrow{t^0C} Me + H_2O$$

Nu sunt reduşi cu H_2, oxizii metalelor alcaline, alcalino-pământoase, Al_2O_3.

Prin reducere cu metale (metalotermică) se obţine metalul din oxidul metalic şi oxidul metalului folosit pentru reducere. Principalele metale active sunt Na, Mg, Al, Ca, Fe etc.

$$MeO + 2Na \rightarrow Me + Na_2O$$

Reducerea pe cale umedă este folosită pentru obţinerea metalelor cu potenţiale de oxidare negative din soluţiile apoase ale sărurilor lor cu ajutorul metalelor situate înainte în seria de activitate Volta.

$$Fe + CuSO_4 \rightarrow FeSO_4 + Cu$$

$$K + AgNO_3 \rightarrow KNO_3 + Ag$$

Disocierea termică constă în desfacerea unui compus chimic în compuşi mai simpli sau în elementele componente sub acţiunea temperaturii. La temperaturi înalte, toate substanţele compuse se pot descompune în substanţe mai simple sau chiar în elementele componente; interes practic prezintă doar descompunerea termică a acelor combinaţii care

se efectuează la o temperatură nu prea înaltă, iar la răcire, elementele nu se recombină. Se pot descompune termic oxizii şi halogenurile metalelor nobile, care au călduri de formare mici, carbonilii unor metale etc.

Ex: oxidul roşu de mercur se descompune în elemente la 480^0C

$$2HgO \xrightarrow{480^0 C} 2Hg + O_2$$

iar halogenurile trec în metalele respective şi halogeni:

$$2AuCl_3 \xrightarrow{200^0 C} 2Au + 3Cl_2$$

$$PtCl_4 \xrightarrow{370^0 C} PtCl_2 + Cl_2$$

$$PtCl_4 \xrightarrow{\sim 400^0 C} Pt + 2Cl_2$$

Metodele electrochimice de obţinere a metalelor se pot grupa în: metode de electroliză a topiturilor şi metode de depunere catodică a ionilor metalici din soluţii apoase. Electroliza topiturilor se foloseşte în cazul preparării metalelor cu potenţiale de electrod negative mari (metalele din blocul s, grupa Al şi lantanidele). Acestea, fiind foarte active, formează oxizi greu de redus cu cărbune, iar la temperaturi înalte se transformă în carburi. Totodată, fiind reactive cu apa, nu pot fi obţinute prin electroliza soluţiilor apoase deoarece generează hidroxizii respectivi. La electroliză se folosesc halogenuri topite sau hidroxizi în prezenţă de fondanţi, substanţe care au rolul de a scădea punctul de topire al electrolitului şi de a mări conductibilitatea electrică, fără să fie descompuse electrolitic.

Electroliza NaCl are loc la 600^0C, în prezenţă de $CaCl_2$, se desfăşoară într-o celulă de oţel, anodul fiind confecţionat din grafit şi catodul din oţel.

$$NaCl \xrightarrow{\text{ionizeaza}} Na^+ + Cl^-$$

$$A\ (+) \qquad Cl^- \xrightarrow{-1e^-} Cl$$

$$Cl + Cl \rightarrow Cl_2$$

K (-) $Na^+ \xrightarrow{+1e^-} Na$

$$NaCl \xrightarrow{electroliza} Na + \frac{1}{2}Cl_2$$

Electroliza NaOH se realizează într-un cilindru de fontă introdus în cuptor la ~350^0C. Anodul este format dintr-un cilindru de Ni, în centrul căruia se află catodul din Fe.

$$NaOH \xrightarrow{ionizeaza} Na^+ + OH^-$$

A (+) $OH^- \xrightarrow{-1e^-} OH$

$$OH + OH \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$$

K (-) $Na^+ \xrightarrow{+1e^-} Na$

$$2NaOH \xrightarrow{electroliza} 2Na + H_2O + \frac{1}{2}O_2$$

Electroliza în soluţie apoasă este folosită pentru obţinerea metalelor situate după hidrogen în seria de activitate Volta (Ag, Cu, Pt, Au) prin electroliza sărurilor lor şi pentru metalele cu supratensiuni mari (Zn, Cd, Ni, Pb), metale situate înainte de hidrogen în seria de activitate Volta.

- electroliza soluţiei apoase de $AgNO_3$

$$AgNO_3 + HOH \xrightarrow{ionizeaza} Ag^+ + NO_3^- + H^+ + OH^-$$

A (+) NO_3^-, OH^- $\quad OH^- \xrightarrow{-1e^-} OH$

$$OH + OH \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$$

K (-) Ag^+, H^+ $\quad Ag^+ \xrightarrow{+1e^-} Ag$

Spaţiul catodic: $\quad H^+ + NO_3^- \rightarrow HNO_3$

$$2AgNO_3 + HOH \xrightarrow{electroliza} 2Ag + 2HNO_3 + \frac{1}{2}O_2$$

- electroliza soluţiei apoase de $CuSO_4$

$$CuSO_4 + HOH \xrightarrow{ionizeaza} Cu^{2+} + SO_4^{2-} + H^+ + OH^-$$

A (+) SO_4^{2-}, OH^- $\quad OH^- \xrightarrow{-1e^-} OH$

$$OH + OH \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$$

K (-) Cu^{2+}, H^+ $Cu^{2+} \xrightarrow{+2e^-} Cu$

Spaţiul catodic: $2H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow H_2SO_4$

$$CuSO_4 + HOH \xrightarrow{\text{electroliza}} Cu + H_2SO_4 + \frac{1}{2}O_2$$

Purificarea metalelor. Prin toate procedeele menţionate mai sus se obţin metale impurificate cu impurităţi metalice sau nemetalice, în funcţie de procedeul folosit.

Pentru îndepărtarea impurităţilor se folosesc operaţii de purificare, cunoscute sub denumirea de afinare şi rafinare. Metodele de afinare conduc în general la metale pure iar cele de rafinare conduc la metale de înaltă puritate. Dintre procedeele cel mai des utilizate trebuie menţionată în primul rând „oxidarea", metodă care se poate aplica atunci când impurităţile prezente în metalul care urmează să fie purificat se caracterizează prin potenţiale de ionizare mai mici decât metalul însuşi. În acest caz, impurităţile sunt oxidate cu ajutorul oxigenului din aer sau a unor agenţi oxidanţi, operaţie care se execută în cuptoare speciale. Transformarea fontei în oţel se realizează prin oxidarea impurităţilor (C, Mn, Si, P, S) şi eliminarea lor sub formă de gaze (CO, CO_2) sau sub formă de zgură.

Un alt procedeu de purificare a metalelor constă în separarea componentelor unui aliaj pe baza diferenţei între temperaturile lor de solidificare. Produsul brut se încălzeşte la o temperatură superioară punctului de topire al metalului pur, caz în care acesta se topeşte iar impurităţile (caracterizate prin temperaturi de topire mai ridicate) rămân în stare solidă şi se ridică la suprafaţa băii, putând fi uşor îndepărtate.

Metodele de rafinare (electroliza cu anod solubil, descompunerea termică a unor combinaţii, disproporţionarea, topirea zonară, distilarea în

vid) pot fi aplicate separat, prin repetare de mai multe ori, sau pot fi combinate.

Prin rafinare electrolitică se pot purifica o serie de metale, printre care Cu, Ag, Au şi Al.

Printre metodele de purificate bazate pe descompunerea termică a combinaţiilor, se remarcă disocierea termică a iodurilor volatile (procedeul van Arkel şi De Boer), în care disocierea iodurii (formată în vasul de reacţie) are loc în contact cu un filament metalic, de wolfram, dispus în interiorul vasului şi încălzit electric. Metalul se depune pe filament iar vaporii de iod reacţionează cu o nouă cantitate de metal până la consumarea întregii cantităţi supuse purificării. Pe această cale se pot obţine în stare foarte pură metale ca Zr, Hf, V, Nb, Ta, U etc.

Metoda disproporţionării se bazează pe proprietatea halogenurilor unor metale ca Al, Ga, In, Zr etc., de a forma la temperaturi înalte, în prezenţa metalului respectiv sub formă de pulbere, halogenuri inferioare. La temperatură obişnuită, stabilitatea halogenurilor inferioare este atât de redusă încât se descompun cu separare de metal foarte pur. De exemplu:

$$2AlCl_3 + Al \underset{\text{răcire}}{\overset{\text{încălzire}}{\rightleftharpoons}} 3AlCl_2$$

$$AlCl_3 + 2Al \underset{\text{temperatură } <800^0C}{\overset{\text{temperatură înaltă}}{\rightleftharpoons}} 3AlCl$$

Purificarea metalelor prin topire zonară se bazează pe repartiţia impurităţilor între o fază solidă şi una lichidă a metalului, lucru care se realizează prin topirea unei zone înguste dintr-o bară metalică şi deplasarea lentă a acesteia de-a lungul barei (prin deplasarea sursei de încălzire) astfel încât să coexiste în permanenţă o fază solidă şi una lichidă. În funcţie de

coeficientul de repartiţie al impurităţilor, acestea se pot acumula în faza lichidă şi înaintează împreună cu aceasta, sau în faza solidă. După repetarea acestei operaţii de câteva ori, la un capăt al barei se obţine o zonă pură iar în celălalt capăt se acumulează impurităţile. Prin topire zonară se obţin Al, Ga, Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, Fe, Co, actinide etc., în stare de puritate înaltă.

Purificarea metalelor prin distilare (în vid sau în atmosferă de gaz inert) se bazează pe diferenţa în tensiunile de vapori ale acestora. Pe această cale se obţin Sr, Ba, Na, K, Rb, Cs, Hg, etc.

Proprietăţi chimice generale ale metalelor. Proprietăţi chimice generale ale metalelor sunt starea de oxidare (valenţa) şi caracterul electrochimic (vezi capitolul 6).

Valenţa elementelor sub aspectul capacităţii lor de a se combina cu alte elemente fixează natura compuşilor pe care un element îi poate forma din punct de vedere stoechiometric. Caracterul electrochimic dă posibilitatea să se prevadă modul de desfăşurare a unui număr mare de reacţii la care participă un element dat, stabilind în acelaşi timp dacă o anumită reacţie este posibilă sau nu, fără să poată da indicaţii însă asupra condiţiilor în care acestea se desfăşoară în mod practic.

Reacţia cu nemetalele: X_2, O_2, S, N_2, P_4, C, H_2. Se formează săruri.

$Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl$ $\qquad$ $Mg + Cl_2 \rightarrow MgCl_2$

$4Na + O_2 \rightarrow 2Na_2O$ $\qquad$ $2Na + O_2 \xrightarrow{t^0C} Na_2O_2$

$2Na + S \rightarrow Na_2S$ $\qquad$ $Mg + S \rightarrow MgS$

$6Na + N_2 \rightarrow 2\ Na_3N$ $\qquad$ $3Mg + N_2 \rightarrow Mg_3N_2$

$12Na + P_4 \rightarrow 4Na_3P$ $\qquad$ $6Mg + P_4 \rightarrow 2Mg_3P_2$

$4Na + C \rightarrow Na_4C$ $\qquad$ $2Na + H_2 \rightarrow 2NaH$

Reacţia cu acizii. Metalele reacţionează diferit cu acizii, în funcţie de poziţia lor în seria Volta.

- metalele situate înaintea hidrogenului în seria Volta (vezi capitolul 6) reacţionează cu toţi acizii (chiar cu acizi diluaţi), cu formare de săruri şi degajare de H_2:

$$2Na + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2$$

$$Mg + 2HNO_3 \rightarrow Mg(NO_3)_2 + H_2$$

$$2Na + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2$$

$$6Na + 2H_3PO_4 \rightarrow 2Na_3PO_4 + 3H_2$$

$$6Mg + 2H_3PO_4 \rightarrow 2Mg_3(PO_4)_2 + 3H_2$$

Curios este faptul că unele metale situate înaintea hidrogenului în seria Volta, cum sunt Fe, Cr şi Al, nu sunt atacate de HNO_3 şi H_2SO_4 concentrat. Fenomenul, numit pasivare, se datorează formării unui strat subţire de oxid, care protejează metalul. Consecinţă a acestui fapt: HNO_3 concentrat se transportă în vagoane cisternă de aluminiu, H_2SO_4 concentrat se conservă şi transportă în rezervoare de oţel, pe care nu-l atacă.

H_2SO_4 mai diluat de 80% atacă fierul, dar poate fi conservat în vase de plumb sau căptuşite cu o foaie de plumb. Rezistenţa plumbului faţă de H_2SO_4 diluat se datorează formării unui strat protector subţire de $PbSO_4$, insolubil în apă şi H_2SO_4 diluat, dar solubil în H_2SO_4 concentrat.

- metalele situate imediat după hidrogen (Cu, Hg, Ag) reacţionează numai cu acizii cu caracter oxidant (HNO_3 şi H_2SO_4 concentrat) cu formare de săruri, oxid al nemetalului (NO sau SO_2) şi H_2O:

$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

$$3Ag + 4HNO_3 \rightarrow 3AgNO_3 + NO + 2H_2O$$

$$Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

$$2Ag + 2H_2SO_4 \rightarrow Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

- metalele situate după hidrogen, la sfârşitul seriei Volta (Pt, Au) nu reacţionează cu acizii, ele reacţionează cu apa regală (un amestec de circa

trei părţi HCl concentrat şi o parte HNO_3 concentrat). Se formează acidul cloroauric, $H[AuCl_4]$, respectiv acidul cloroplatinic, $H_2[PtCl_6]$.

$$Au + 4HCl + HNO_3 \rightarrow H[AuCl_4] + NO + 2H_2O$$

$$3Pt + 18HCl + 4HNO_3 \rightarrow 3H_2[PtCl_6] + 4NO + 8H_2O$$

Reacţia cu apa. Metalele care formează hidroxizi uşor solubili, ca metalele alcaline şi alcalino-pământoase reacţionează energic cu apa cu degajare de hidrogen.

$$2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2$$

$$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2$$

Multe metale situate înaintea hidrogenului în seria Volta: Al, Zn nu descarcă ionii de hidrogen ai apei deoarece formează hidroxizi greu solubili, care se depun pe suprafaţa metalului şi acţionează ca un strat protector împiedicând desfăşurarea mai departe a reacţiei. Dacă stratul protector de hidroxid este îndepărtat prin dizolvare, reacţia continuă.

Pe baza poziţiei în seria Volta este evident faptul că specia ionică a unui metal poate fi redusă numai de un metal situat înainte în serie. Există însă şi excepţii datorate fenomenului de pasivare (acoperire cu straturi protectoare).

8. Legături chimice

Elucidarea structurii complexe a atomului a dus la formularea unor concepţii noi asupra legăturilor chimice, determinate în exclusivitate de structura învelişul electronic exterior.

Prin extinderea teoriei mecanic-cuantice de la atom la studiul moleculei, s-a demonstrat că cele două tipuri principale de legături, legătura ionică şi covalentă, sunt numai aparent diferite, că ele sunt stări limită ale modului „covalent" de interacţiune al atomilor. Teoria mecanic-cuantică a demonstrat că nu există legătură pur ionică sau pur covalentă. În fluorura de cesiu, CsF, substanţă formată din elementul cel mai electropozitiv din sistemul periodic, Cs, şi din cel mai electronegativ, F, legătura Cs-F este numai 93% de natură ionică, 7% fiind de natură covalentă. De asemenea, în compuşii covalenţi, legătura dintre atomi poate deveni parţial ionică (covalentă polară).

Legătura covalentă poate fi localizată între doi atomi sau delocalizată între trei sau mai mulţi atomi. În funcţie de distribuţia densităţii electronice între atomi, legăturile pot fi ionice, covalente şi metalice.

8.1 Legătura ionică

Bazele ştiinţifice ale teoriei legăturii ionice (electrovalente) au fost puse de W. Kossel, pornind de la structura complexă a atomilor. Kossel a scos în evidenţă faptul că, prin combinarea chimică, atomii tind să-şi modifice stratul electronic exterior, astfel încât să dobândească o configuraţie electronică cât mai stabilă, corespunzătoare cu cea a unui gaz rar sau cât mai apropiată de aceasta.

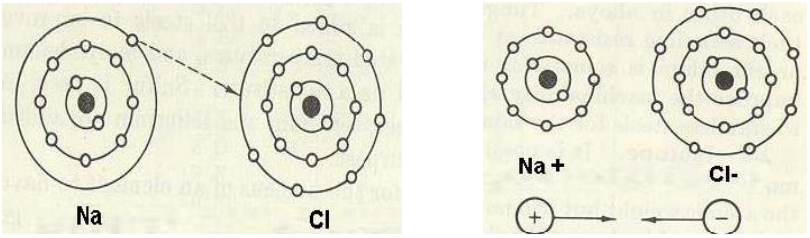
Atomii elementelor ce urmează în sistem după gazele rare (grupele IA şi IIA) pierd cu uşurinţă electronii excedentari, faţă de configuraţia gazului rar precedent, devenind ioni pozitivi (cationi):

$$_{11}Na\ [1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1] \xrightarrow{-1e^-} {}_{11}Na^+\ [1s^2\ 2s^2\ 2p^6] \equiv [_{10}Ne]$$

Atomii elementelor dinaintea gazelor rare (grupele VIA şi VIIA) îşi pot completa octetul cu un număr de electroni corespunzător diferenţei dintre opt şi numărul grupei, devenind ioni negativi (anioni) cu configuraţia electronică a gazului rar ce urmează:

$$_{17}Cl\ [1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5] \xrightarrow{+1e^-} {}_{18}Cl^-\ [1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5] \equiv [_{18}Ar]$$

Numărul de electroni cu care se modifică configuraţia atomului corespunde numărului de sarcini elementare purtate de fiecare ion. Se produce un transfer de electroni de la elementul puternic electropozitiv, cu potenţial de ionizare scăzut, la elementul puternic electronegativ, cu afinitate ridicată pentru electroni.



Ionii astfel formaţi se atrag electrostatic între ei, până la o distanţă minimă permisă de repulsiile între învelişurile lor electronice.

Nu se poate vorbi în cazul combinaţiilor ionice, de molecule, ci de reţele ionice. În reţeaua cristalină a NaCl, fiecare ion atrage şi coordinează în jurul său la distanţă minimă şase ioni de semn contrar.

Ionii monoatomici stabili au un număr mic de sarcini electrice, cu valori cuprinse între –3 şi +3. Electrovalenţa +3 este întâlnită mai rar; de

exemplu, ionul Al^{3+} este întâlnit ca atare în unii compuşi ionici în stare solidă, în soluţie existând numai sub formă hidratată $[Al(H_2O)_6]^{3+}$. Valenţele +4 şi -3 se întâlnesc foarte rar. Stabilitatea ionilor este cu atât mai mică cu cât valoarea absolută a sarcinii ionului este mai mare.

Ionii poliatomici sau complecşi, cu un număr mare de sarcini, sunt mai stabili decât cei monoatomici cu aceeaşi sarcină, deoarece aceasta este repartizată pe toţi atomii speciei chimice; de exemplu, ionul P^{3-} este mai puţin stabil decât PO_4^{3-}.

Anionii monoatomici sunt puţini la număr, formaţi de nemetale şi prezintă întotdeauna configuraţia gazului rar ce urmează elementului în sistemul periodic (ns^2np^6). Cationii pot avea în afară de configuraţia gazului rar ce precede metalul şi alte configuraţii electronice.

Configuraţia ionului	**C a t i o n i**				**A n i o n i**			
	mono-valent	**di-valent**	**tri-valent**	**tetra-valent**	**tetra-valent**	**tri-valent**	**di-valent**	**mono-valent**
Fără inveliş electronic; ioni **punctiformi**	H^+	He^{2+}						
Configuraţie de **dublet** [He]	Li^+	Be^{2+}						H^-
Configuraţie de **octet** [Ne]	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}		C^{4-}	N^{3-}	O^{2-}	F^-
Configuraţie de **octet** [Ar]	K^+	Ca^{2+}	Sc^{3+}			P^{3-}	S^{2-}	Cl^-
[Kr]	Rb^+	Sr^{2+}	Y^{3+}	Zr^{4+}		As^{3-}	Se^{2-}	Br^-
[Xe]	Cs^+	Ba^{2+}	La^{3+}	Ce^{4+}		Sb^{3-}	Te^{2-}	I^-
Octet + 10 e$^-$ [Ar] $3d^{10}$	Cu^+	Zn^{2+}	Ga^{3+}					
[Kr] $4d^{10}$	Ag^+	Cd^{2+}	In^{3+}					
[Xe] $4f^{14}5d^{10}$	Au^+	Hg^{2+}	Tl^{3+}					
Octet + (10+2)e$^-$ [Ar] $3d^{10}4s^2$	Ga^-	Ge^{2+}	As^{3+}					
[Kr] $4d^{10}5s^2$	In^+	Sn^{2+}	Sb^{3+}					
[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^2$	Tl^+	Pb^{2+}	Bi^{3+}					
Octet + 5 e$^-$ [Ar] $3d^5$		Mn^{2+}	Fe^{3+}					
Octet + 7 e$^-$ [Xe] $4f^7$		Eu^{2+}	Gd^{3+}	Tb^{4+}				

Formarea combinaţiilor ionice respectă regulile stabilite empiric de către K. Fajans. Un atom trece în stare ionică cu atât mai uşor, cu cât: configuraţia electronică realizată este mai stabilă, sarcina ionului este mai mică, raza atomică este mai mare pentru cation şi mai mică pentru anion.

Teoria electrovalenţei dată de Kossel explică mulţumitor formarea combinaţiilor ionice tipice (săruri) deoarece formarea lor este justificată şi din punct de vedere energetic. Se cunoaşte că o legătură chimică pentru a fi stabilă trebuie să se formeze cu degajare de energie. Cu cât energia degajată la formarea legăturii din atomi liberi este mai mare cu atât combinaţia rezultată este mai stabilă. Toate combinaţiile ionice cunoscute sunt combinaţii exoterme şi nu formează molecule propriu-zise deoarece câmpul electric al ionilor este uniform distribuit în toate direcţiile. Fiecare ion, poate, de aceea să atragă ioni de semn opus, din orice direcţie sau altfel spus, legătura ionică nu este dirijată. Din considerente geometrice, numărul maxim de ioni de semn opus, ce înconjoară la minimă distanţă un anumit ion în reţeaua cristalină ionică – număr de coordinaţie – este totuşi limitat. Pentru NaCl, numărul de coordinaţie este 6, pentru CsBr – 8 etc.

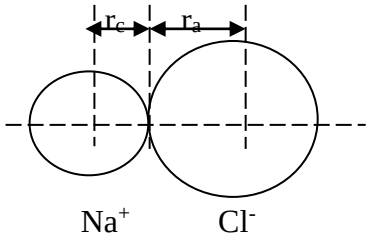
Pentru ca bilanţul energetic în procesul de formare al ionilor să fie exoterm, trebuie ca afinitatea pentru electron a atomului nemetalic să depăşească energia de ionizare a atomului metalic. Urmărindu-se valorile energiei de ionizare (I) şi afinităţii pentru electron (A) pentru câteva elemente, se constată că numai în cazul CsF este respectată această condiţie (-0,14eV). Bilanţul energetic în cazul formării NaCl este pozitiv:

$$I(Na^+) - E(Cl^-) = 5,1 - 3,74 = 1,35eV$$

Prin studierea substanţelor ionice în stare solidă prin metoda difracţiei razelor X, s-a dovedit existenţa ionilor în reţeaua cristalină; valorile negative ale căldurilor de formare ale substanţelor ionice indică stabilitatea lor deosebită. Acest fapt sugerează că procesului de formare a ionilor izolaţi din atomi, îi urmează alte procese exoterme, care acoperă deficitul de energie: atracţia coulombiană după formarea ionilor în stare gazoasă, formarea combinaţiilor ionice solide, a reţelei cristaline ionice,

când se degajă o cantitate de energie care reprezintă energia de reţea (E_r), solvatarea ionilor formaţi (în cazul proceselor care au loc în soluţie), când se eliberează energia de solvatare (energia de hidratare în cazul apei).

Pentru o pereche de ioni monoatomici de formă sferică:



energia de reţea U se poate calcula în baza legii lui Coulomb:

$$U_1 = -K\frac{e^2}{r_c + r_a} = -K\frac{e^2}{r}$$

în care: $K = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} = 9 \cdot 10^9$, $r = r_c + r_a$ reprezintă distanţa interionică, egală cu suma dintre raza cationului şi raza anionului, e reprezintă sarcina electrică elementară.

La formarea unor agregate compuse din mai mulţi ioni, cum este reţeaua cristalină cubică cu feţe centrate a NaCl (N.C.=6), energia de reţea eliberată este mare. Ea se calculează ţinând seama că asupra unui ion din reţea acţionează prima vecinătate de 6 ioni de semn opus situaţi la distanţa r, apoi a doua vecinătate de 12 ioni de acelaşi semn situaţi la distanţa $r\sqrt{2}$, apoi a treia vecinătate de 8 ioni de semn opus la distanţa $r\sqrt{3}$, urmează 6 ioni de acelaşi semn la distanţa 2r, etc.

Suma energiilor de atracţie şi respingere a tuturor ionilor din reţea dă valoarea totală a energiei de reţea:

$$U = K[-\frac{6e^2}{r} + \frac{12e^2}{r\sqrt{2}} - \frac{8e^2}{r\sqrt{3}} + \frac{6e^2}{2r} - ...] = -AK\frac{e^2}{r}$$

Pentru o moleculă gram de NaCl, valoarea energiei de reţea este:

$$U = -NAK\frac{e^2}{r}$$

în care: N – numărul lui Avogadro, A – constanta lui Madelung caracteristică unui anumit tip de reţea.

Formula:

$$A = (6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + ...) = (\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + ...)$$

este valabilă numai pentru reţele formate din ioni monoatomici, monovalenţi.

În cazul reţelelor ionice ce conţin ioni monoatomici polivalenţi, în calculul energiei de reţea intervin şi sarcinile celor doi ioni:

$$U = -NAK\frac{e^2 Z_a Z_c}{r}$$

unde: Z_a – sarcina anionului şi Z_c – sarcina cationului.

În calculele mai exacte ale energiei de reţea, se ţine cont şi de respingerile electrostatice ale învelişurilor electronice ale ionilor, repulsii reprezentate prin termenul $\frac{B}{r^n}$, relaţia fiind următoarea:

$$U = -NAK\frac{e^2 Z_a Z_c}{r} + \frac{B}{r^n}$$

în care exponentul n depinde de compresibilitatea reţelei cristaline. Constanta B se exprimă în funcţie de A, punând condiţia ca energia la echilibru să fie minimă şi se obţine următoarea valoare:

$$B = K\frac{NAe^2 Z_a Z_c}{r}\frac{r^n}{n},$$

care va conduce la relaţia:

$$U = K\frac{NAe^2 Z_a Z_c}{r}[1 - \frac{1}{n}].$$

Valoarea energiei de reţea în cazul NaCl calculată cu relaţia de mai sus este:

U=-774kJ/mol

identică cu valoarea obţinută din date termochimice (ciclul Haber-Born). Această valoare acoperă cu mult deficitul energetic calculat în baza transferului de electroni şi arată că formarea NaCl este posibilă, decurgând printr-o reacţie exotermă (ΔH=411,3kJ/mol). În procesul invers de transformare a unui mol de NaCl în stare de ioni gazoşi independenţi se vor cheltui +774,02kJ/mol.

Legătura ionică prezintă următoarele caracteristici:

- este de natură fizică,
- constă din atracţia preponderent electrostatică dintre ioni,
- nu este orientată în spaţiu, ionii încărcaţi uniform cu electricitate putând atrage uniform în orice direcţie ionii de semn contrar, în scopul formării unui edificiu cristalin (aşa se explică dizolvarea substanţelor ionice în solvenţi polari şi izomorfismul),
- este nesaturată deoarece fiecare ion tinde să se înconjoare cu un număr maxim de ioni de semn contrar, dispuşi la o anumită distanţă minimă, $r = r_c + r_a$, permisă de echilibrarea forţelor atractive dintre ionii de semn opus şi forţele repulsive dintre învelişurile electronice ale ionilor (nu se poate vorbi de molecule, ci de agregate tridimensionale de ioni, reţele cristaline ionice),
- este puternică în cadrul distanţelor interionice din reţele cristaline şi slăbeşte cu creşterea acestor distanţe,
- nu există legătură ionică pură, nici chiar în cazul combinării elementelor puternic electropozitive, datorită polarizării mutuale a ionilor parţial

covalenţi, ea putând fi considerată ca un caz limită al legăturii covalente polare,

- numărul de coordinaţie este determinat de raportul dintre raza cationului şi cea a anionului:

r_c / r_a	N.C.	Structura cristalină
1,000 - 0,0732	8	Cubică centrală intern
0,732 - 0,414	6	Octaedrică
0,414 - 0,225	4	Tetraedrică
0,225 - 0,155	3	Triunghiulară
0,155	2	Liniară

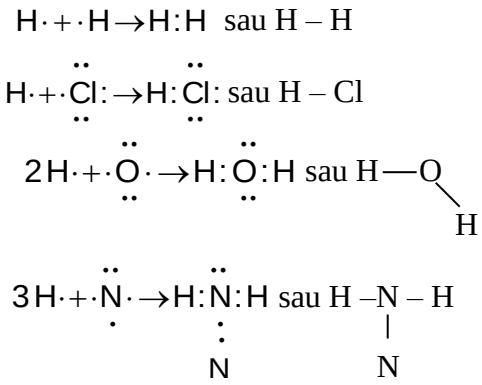
În baza acestor caracteristici se deduc proprietăţile compuşilor ionici:

- prezintă caracter salin şi din soluţii separă cristale,
- au temperaturi de topire şi fierbere ridicate, ce scad pe măsura creşterii razelor ionilor şi cresc pe măsura creşterii sarcinilor electrice,
- sunt solubile în solvenţi polari (în special apă) şi greu solubile în solvenţi nepolari, datorită slăbirii forţelor electrostatice ce reţin ionii în reţeaua cristalină, ca urmare a hidratării ionilor,
- nu conduc curentul electric în stare solidă, ci numai în soluţie apoasă şi în topitură (sunt electroliţi tari),
- au moment de dipol permanent, cu valori mari (μ>5) care determină o polarizare puternică.

8.2 Legătura covalentă

Teoria electronică a covalenţei. G.N. Lewis (1916) este fondatorul teoriei electronice a covalenţei. El a arătat că prin punere în comun de electroni, atomii tind să dobândească configuraţii electronice stabile, de gaz rar. A formulat regula octetului – la formarea legăturilor chimice fiecare atom participă cu un număr de electroni astfel încât în învelişul electronic de valenţă al fiecărui atom să se realizeze, pe cât posibil, configuraţia stabilă de

8 electroni (octet); în cazul hidrogenului se realizează configuraţie stabilă de dublet (2e-):



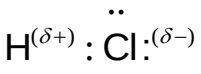
În cadrul acestei teorii, perechea de electroni comuni se reprezintă prin linie scurtă de valenţă iar electronii se reprezintă prin puncte. În forma simplificată, electronii neparticipanţi nu se reprezintă.

Când doi atomi prezintă în stratul exterior de valenţă mai mulţi electroni necuplaţi, ei pot forma două, trei perechi de electroni comuni, deci pot realiza legături duble şi triple. Numărul maxim de covalenţe pe care le poate forma un atom este limitat, fiind determinat de numărul atomic, de configuraţia electronică a stratului exterior şi de raportul razelor atomilor implicaţi. Atomii cu număr atomic mare, în puţine din combinaţiile lor, realizează numărul maxim de covalenţe datorită unor factori spaţiali. Astfel, într-o moleculă, atomii sunt menţinuţi în poziţii fixe unii faţă de alţii, poziţii ce se păstrează chiar la schimbarea stării de agregare şi faţă de care nu sunt posibile decât oscilaţii ale acestora. Aceste poziţii fixe determină distanţe între atomi şi unghiuri de valenţă caracteristice.

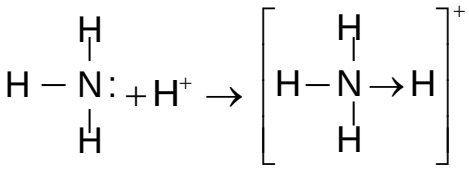
Teoria electronică induce următoarele tipuri de covalenţe, după natura chimică a atomilor implicaţi:

- legătura covalentă nepolară, stabilită între atomi de aceeaşi natură chimică, cu acelaşi număr atomic şi repartiţie uniformă a perechii de electroni de legătură între cei doi atomi, ca de exemplu:

- legătura covalentă polară, stabilită între atomi de natură chimică diferită, cu numere atomice diferite, în care perechea de electroni de legătură este mai apropiată de nucleul atomului mai electronegativ, apărând sarcini parţiale negative (-δ) şi pozitive (+δ) la cei doi atomi, ca de exemplu:

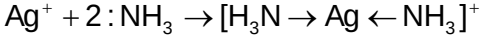


Teoria electronică include şi noţiunea de electroni neparticipanţi (perechi de electroni neimplicaţi în covalenţe) şi un nou tip de covalenţă: coordinativă sau dativă. Legătura chimică care se realizează prin punere în comun de electroni între un atom care posedă o pereche de electroni neparticipanţi (atom donor) şi un atom deficitar în electroni (atom acceptor) se numeşte covalent-coordinativă sau de tip donor-acceptor. Astfel stabilirea legăturii determină sarcini formal pozitive la donor (+δ) şi negative (-δ) la acceptor, ceea ce se reprezintă printr-o săgeată orientată cu vârful către atomul acceptor.

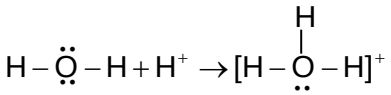


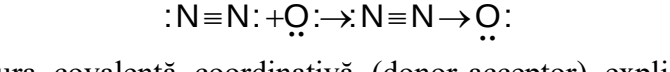
Sarcina pozitivă introdusă de proton este uniform distribuită între atomii implicaţi.

Covalenţa coordinativă este specifică combinaţiilor complexe ale metalelor tranziţionale şi multor substanţe sau ioni anorganici. Câteva exemple sunt:

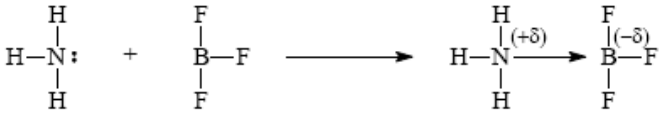


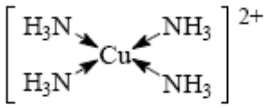
ion diaminoargentic (I)





Deci, legătura covalentă coordinativă (donor-acceptor) explică formarea unor ioni anorganici (H_3O^+, NH_4^+) şi într-o primă aproximare, formarea combinaţiilor complexe:





Regula octetului este valabilă cu precădere la elementele perioadei a doua**,** şi chiar şi aici se întâlnesc unele excepţii, cum ar fi BF_3, moleculă deficitară în electroni, atomul de B având doar şase electroni în stratul de valenţă.

Atomii elementelor din perioadele mari pot forma covalenţe care să asigure, atomului central din combinaţii, configuraţii în stratul de valenţă cu $10e^-$ - PCl_5, $12e^-$ - SF_6, $14e^-$ - IF_7**.** Aceste elemente prezintă hipervalenţă, ca urmare a unor tranziţii electronice când, electroni cuplaţi în orbitalii s şi/sau p se decuplează şi trec în orbitali liberi d ai aceluiaşi strat (vezi hibridizarea orbitalilor atomici).

Regula covalenţei maxime (Sidgwick) indică numărul maxim de covalenţe pe care atomul unui element, în funcţie de configuraţia electronică a stratului de valenţă, îl poate forma:

- H – o singură covalenţă – 1 OA s,
- elementele perioadei a doua maxim 4 covalenţe (1OA s, 3OA p),
- elementele perioadei a treia maxim 6 covalenţe (1OA s, 3OA p, 2OA d),
- elementele perioadelor următoare maxim 8 covalenţe.

Modul de formare a legăturii covalente determină caracteristici, precum: rigiditate (atomii ocupă poziţii fixe), orientare în spaţiu, fenomenul de saturaţie (număr limitat de covalenţe), tărie. Desfacerea legăturii implică consumarea unei energii de ~100kcal şi conduce la transformarea chimică a substanţei. Moleculele, ca rezultat a legăturii covalente a atomilor, au individualitate determinată de numărul şi natura atomilor, cât şi de natura legăturii. Substanţele formate din molecule mici se caracterizează prin stare gazoasă (volatilitate mare), solubilitate în solvenţi nepolari, constante fizice (T_t, T_f) joase, determinate de forţele de atracţie slabe dintre molecule, comparativ cu cele puternice dintre ioni.

Teoria electronică a legăturii covalente prezintă însă şi neajunsuri: nu a diferenţiat diferitele tipuri de covalenţe (σ, π, δ, localizate şi delocalizate), nu a explicat proprietăţile multor substanţe (ca de exemplu: proprietăţile magnetice ale O_2), cât şi raţiunea formării unor legături.

Teoria mecanic-cuantică a legăturii covalente. Ca urmare a aplicării principiilor mecanic-cuantice la studiul moleculelor, s-a ajuns la noi interpretări în formarea legăturilor chimice covalente şi a proprietăţilor substanţelor moleculare. Rezolvarea ecuaţiilor mecanic-cuantice, chiar şi pentru molecule simple, necesită calcule complicate, diferite simplificări şi

aproximări. Două dintre metodele de aproximare, au căpătat o aplicabilitate mai largă:

- metoda legăturii de valenţă (MLV), iniţiată de W. Heitler, F. London şi dezvoltată de Slater şi Pauling,
- metoda orbitalilor moleculari (MOM), iniţiată de către F. Hund şi dezvoltată de Mülliken, E. Hückel şi alţii.

Cele două metode au ca bază comună combinarea lineară a funcţiilor de undă a orbitalilor atomici Ψ_a si Ψ_b (însumarea funcţiilor de undă a orbitalilor atomici), fiecare având un anumit grad de contribuţie exprimat prin coeficienţi C_a şi C_b:

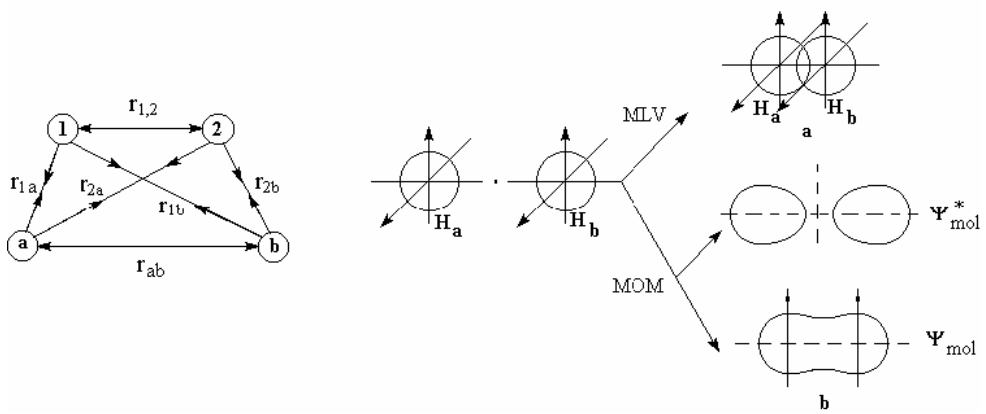
$$\Psi_{mol} = C_a\Psi_a + C_b\Psi_b$$

Cele două metode diferă prin valoarea atribuită coeficienţilor C_a şi C_b, condiţiei de normare şi modului de interpretare a rezultatelor.

În cazul orbitalilor atomici are sens fizic numai pătratul funcţiei de undă. În cazul orbitalilor moleculari, densitatea norului electronic în molecula „ab" va fi:

$$\psi^2_{mol} = (C_a\Psi_a \pm C_b\Psi_b)^2 = C_a^2\psi_a^2 \pm 2C_aC_b\psi_a\psi_b + C_b^2\psi_b^2$$

Primul şi ultimul termen exprimă densitatea de probabilitate a norului electronic în jurul nucleului atomului a, respectiv b, corespund interacţiunilor electrostatice şi se numesc integrale coulombiene de schimb. Termenul $2C_aC_b\Psi_a\Psi_b$ corespunde interacţiunilor covalente ale orbitalilor atomici şi se numeşte integrală de suprapunere în MLV. În MOM se numeşte integrală de contopire, fiind rezultatul contopirii celor doi orbitali atomici într-un orbital molecular de legătură ψ_{mol} cu energia mai mică decât energia orbitalilor atomici şi un orbital molecular de antilegătură ψ^*_{mol}, cu energie mai mare decât a orbitalilor atomici.



Formarea moleculei de hidrogen
a – suprapunerea orbitalilor atomici (metoda legăturii de valenţă)
b – contopirea orbitalilor atomici (metoda orbitalilor moleculari)

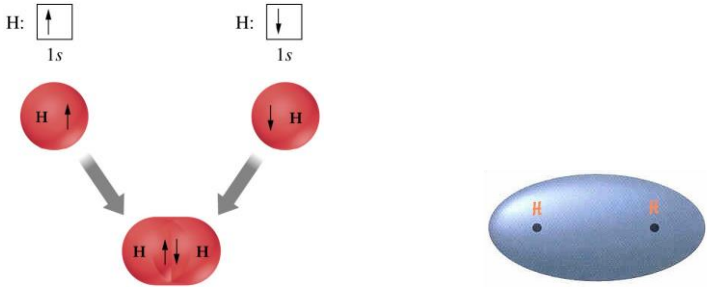
Calculele prin metoda legăturii de valenţă sunt mai complicate, dar această metodă este mai intuitivă mai ales în cazul legăturilor simple. Metoda explică structuri şi proprietăţi ale moleculelor prin hibridizarea orbitalilor atomici, existenţa formelor de rezonanţă. Calculele prin metoda orbitalilor moleculari au o aplicabilitate mai generală şi explică mai bine proprietăţile moleculelor nesaturate, cu duble legături conjugate.

Metoda legăturii de valenţă consideră că legătura covalentă se formează prin suprapunerea orbitalilor atomici (OA) periferici nedeformaţi, ocupaţi cu electroni necuplaţi pe o porţiune în spaţiul dintre cele două nuclee, în scopul cuplării spinului electronilor. Electronii cuplaţi din orbitalii atomici periferici nu participă la formarea legăturilor, fiind perechi de electroni neparticipanţi.

Metoda orbitalilor moleculari consideră că legătura covalentă se formează prin deformarea şi contopirea totală a orbitalilor atomici periferici cu formare de orbitali moleculari (OM), care aparţin tuturor nucleelor. Astfel, electronii implicaţi în covalenţă se mişcă simultan în câmpul mai multor nuclee şi nu este obligatorie cuplarea de spin. Orbitalii interiori

ocupaţi complet cu electroni nu participă la legături, ci rămân fie ca orbitali atomici, fie ca orbitali moleculari de nelegătură (OMN).

Metoda legăturii de valenţă. Molecula de hidrogen H_2. O primă exemplificare a aplicării principiilor şi calculelor MLV este reprezentată de interacţiunile a doi atomi de hidrogen H_a şi H_b.



Când doi atomi de hidrogen interacţionează formând molecula de hidrogen, între particulele lor componente se stabilesc următoarele interacţiuni: patru atracţii între protonii **a**, respectiv **b** şi electronii 1, respectiv 2 şi două respingeri între cei doi protoni, respectiv cei doi electroni.

Funcţia de undă a orbitalului molecular de legătură se obţine prin însumarea funcţiilor de undă ale orbitalilor atomici $\Psi_a(1)$ şi $\Psi_b(2)$ ţinând seama de coordonatele spaţiale $x_1y_1z_1$ şi $x_2y_2z_2$ pentru cei doi electroni şi de energia potenţială $V = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}$, care conţine cele şase interacţiuni dintre particulele menţionate: patru atracţii şi două respingeri. Ecuaţia Schrödinger, în acest caz, are o formă complicată:

$$\left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial x_1}+\frac{\partial^2\varphi}{\partial y_1}+\frac{\partial^2\varphi}{\partial z_1}\right)+\left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial x_2}+\frac{\partial^2\varphi}{\partial y_2}+\frac{\partial^2\varphi}{\partial z_2}\right)+\left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial x_3}+\frac{\partial^2\varphi}{\partial y_3}+\frac{\partial^2\varphi}{\partial z_3}\right)+$$
$$\frac{8\pi^2 m}{h^2}\left[E-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_{ab}}+\frac{1}{r_{12}}-\frac{1}{r_{1a}}-\frac{1}{r_{1b}}-\frac{1}{r_{2a}}-\frac{1}{r_{2b}}\right)\right]\varphi=0$$

Prin rezolvare se neglijează unele efecte şi se apelează la aproximări.

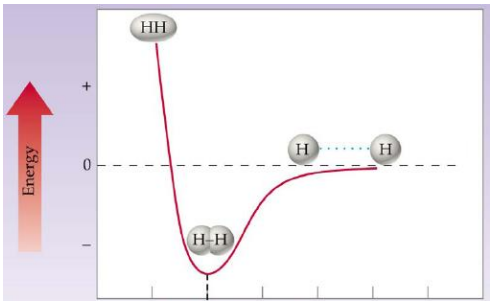
MLV presupune că în mişcarea electronilor în jurul nucleelor apar patru situaţii extreme, numite structuri limită, cu energii mai ridicate decât molecula reală. Rezultă că pentru fiecare legătură covalentă localizată între doi atomi, corespund patru structuri limită iar pentru n legături vor fi 4^n structuri limită.

Structuri limită	I	II	III	IV
Structura	① ② H_aH_b	① H_aH_b ②	② H_aH_b ①	H_aH_b ① ②
Tipul	Ionic $^{-}H_aH_b^{+}$	Covalent H_a-H_b	Covalent H_a-H_b	Ionic $^{+}H_aH_b^{-}$
Funcţia de undă	$\psi_I = \psi_a^{(1)}\psi_a^{(2)}$	$\psi_{II} = \psi_a^{(1)}\psi_b^{(2)}$	$\psi_{III} = \psi_a^{(2)}\psi_b^{(1)}$	$\psi_{IV} = \psi_b^{(1)}\psi_b^{(2)}$
$\psi_{mol} = C_1\psi_I + C_2\psi_{II} + C_3\psi_{III} + C_4\psi_{IV}$				
Tipul integral	coulombiană	suprapunere	suprapunere	coulombiană
$\psi_{mol}^2 = C_a^2\psi_a^2 + 2C_aC_b\psi_a\psi_b + C_b^2\psi_b^2$				

În molecula de hidrogen, coeficienţii sunt egali: C_1=C_4 şi C_2=C_3. Se constată că în structurile II şi III de suprapunere a OA, care au cea mai mare pondere (%) la structura reală a moleculei, electronii aparţin în egală măsură ambilor atomi. Starea de stabilitate maximă (de energie minimă) corespunde unei suprapuneri maxime a OA în spaţiul dintre cele două nuclee, luând în considerare limitările impuse de respingerile electrostatice dintre electroni.

Calculele referitoare la energia care se degajă la formarea covalenţei în cazul combinării a doi atomi izolaţi de hidrogen, dovedesc că starea de minimă energie a moleculei corespunde unei suprapuneri maxime a orbitalilor atomici în spaţiul internuclear. Această suprapunere este limitată

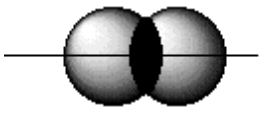
de respingerile electrostatice între electroni şi, respectiv între protonii lipsiţi de ecranare.



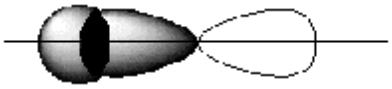
MLV consideră că un atom poate stabili atâtea covalenţe câte cuplări de spin electronic poate realiza. Nivelele interioare ocupate cu electroni nu contribuie la formarea legăturilor, ci exercită doar un efect de ecranare pentru electronii exteriori.

Tipuri de covalenţe în MLV. Legăturile covalente formate de alţi atomi se interpretează similar moleculei de hidrogen, ca rezultat al suprapunerii orbitalilor atomici conţinând electroni necuplaţi. Un atom poate realiza atâtea covalenţe câte cuplări de spin poate forma până la dobândirea unei configuraţii electronice stabile, cu electroni necuplaţi. Nivelele interioare de electroni nu contribuie la formarea legăturilor, ci numai la atenuarea prin efect de ecranare a atracţiei electrostatice a electronilor exteriori de către nucleu. În funcţie de modul în care are loc suprapunerea orbitalelor atomice care participă la formarea covalenţei se deosebesc mai multe tipuri de covalenţe. Se întâlnesc covalenţe σ, π şi δ.

Covalenţa σ se formează prin suprapunerea a doi orbitali de tip s (de exemplu covalenţa din molecula de hidrogen):



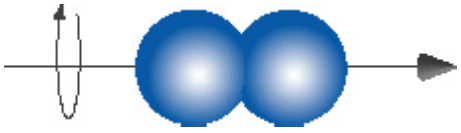
prin suprapunerea unui orbital de tip s cu un lob al unui orbital de tip p (de exemplu covalenţa din hidracizii halogenilor, sulfului, seleniului, telurului, precum şi din hidrurile fosforului, arsenului şi stibiului):



sau prin suprapunerea a doi orbitali de tip p (de exemplu covalenţa din molecula halogenilor):

Analog, suprapunerea unui lob dintr-un orbital d sau f cu un orbital s, ca şi suprapunerea orbitalilor p, d, f prin câte un singur lob conduce la covalenţe σ, cum ar fi covalenţa $\sigma_{(pd)}$ din moleculele halogenurilor metalelor tranziţionale.

Legătura σ simplă este cea mai stabilă legătură covalentă, bicentrică, bielectronică. Suprapunerea OA se face de-a lungul axei internucleare; covalenţele σ au simetrie cilindrică în jurul axei:

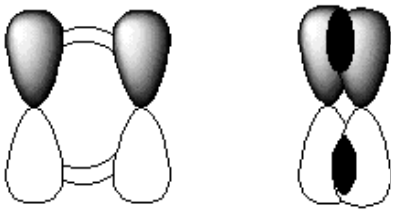


şi nu sunt întretăiate de nici un plan nodal, ele fiind legăturile de bază într-o moleculă, determinându-i configuraţia.

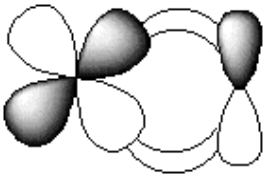
Prima legătură covalentă formată între doi atomi este legătura σ de bază care determină configuraţia spaţială a moleculei; celelalte tipuri de legături (π, δ) se formează numai dacă mai există electroni necuplaţi în urma formării legăturilor σ.

În timp ce suprapunerea orbitalilor s depinde numai de distanţa r şi de orientarea spinilor electronici, suprapunerea orbitalilor p, d sau f depinde şi de direcţia după care cei doi atomi interacţionează. Suprapunerea maximă se obţine pe direcţia densităţii maxime a norilor electronici.

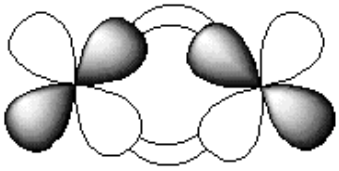
Covalenţa π se constituie ca o legătură secundară în cazurile în care după formarea legăturilor σ rămân electroni necuplaţi la ambii atomi. Ea se întâlneşte în legături duble sau triple, după cum atomii sunt legaţi de două sau trei perechi de electroni. Aceste covalenţe se formează din orbitali atomici puri, nehibridizaţi de tip p, d, f, care se suprapun concomitent prin câte doi lobi, într-un plan perpendicular pe planul legăturilor σ.



legătura π: 1 OA p_y şi 1 OA p_y



legătura π: 1 OA $d_{x^2-y^2}$ şi 1 OA p_y



legătura π: 1 OA $d_{x^2-y^2}$ şi 1 OA $d_{x^2-y^2}$

De exemplu, în molecula de azot, legarea celor doi atomi se face printr-o covalenţă σ realizată prin suprapunerea orbitalilor p_y prin câte un singur lob

şi două covalenţe π formate prin suprapunerea orbitalilor p_x şi p_z prin câte doi lobi. Deci, legătura din molecula de azot apare ca triplă legătură $N \equiv N$, formată dintr-o legătură σ şi două legături π.

S-a constatat că legătura covalentă π localizată este caracteristică formării legăturilor multiple (duble sau triple). Covalenţa π este întretăiată de un plan nodal care cuprinde legătura σ existentă în moleculă, fiind perpendiculară pe ea şi are o energie mai ridicată decât a legăturilor σ. Prezenţa ei nu influenţează forma spaţială a moleculei, dată de orientarea covalenţelor σ, ci doar reduce distanţele interatomice şi măreşte unghiul de valenţă conferind rigiditate moleculei. Suprapunerea lobilor este mai redusă în cazul covalenţelor π decât în covalenţa σ. Legăturile π sunt mai slabe decât legăturile σ. Legăturile duble (σ, π) sunt mai scurte decât cele simple, datorită contribuţiei legăturilor π la apropierea nucleelor celor doi atomi. Legăturile triple (σ, 2π) sunt mai scurte decât cele duble.

În concluzie, legătura covalentă are două caracteristici esenţiale, care o deosebesc de alte tipuri de legături, şi anume: rigiditatea şi dirijarea în spaţiul din jurul atomului. Rigiditatea este caracteristica covalenţei de a menţine neschimbată molecula în orice condiţii de existenţă. Desfacerea covalenţei duce la transformarea chimică a substanţei în timp ce desfacerea legăturii ionice nu duce la transformarea chimică a substanţei ionice, de exemplu solubilizarea substanţei în apă. Dirijarea covalenţei în spaţiu este o consecinţă a orientării orbitalilor atomici de provenienţă, ceea ce determină o anumită configuraţie a moleculelor (liniară, trigonală, tetraedrică etc); unghiul format între covalenţe fiind o caracteristică a moleculei respective.

Legăturile δ sunt mai rar întâlnite, se formează prin suprapunerea concomitentă a câte patru lobi ai orbitalilor atomici care pot proveni de la: doi orbitali d, un orbital d şi unul f, doi orbitali f.

Hibridizarea orbitalilor atomici. Determinându-se experimental geometria moleculelor, s-a constatat o varietate de valori ale unghiurilor dintre legături şi diferite orientări spaţiale ale orbitalilor atomici implicaţi în legături chimice. Pornind de la ideea că numărul şi orientarea spaţială a legăturilor chimice este determinată de configuraţiile electronice exterioare ale atomilor, respectiv numărul de orbitali monoelectronici pe care aceştia îi conţin, s-a constat că unele elemente (Be, B, C, P, S) formează un număr mai mare de covalenţe decât numărul electronilor necuplaţi din ultimul strat. Astfel de specii chimice, care nici nu respectă regula lui Lewis fiind deficitare în electroni (BeX_2 cu Be - $4e^-$, BX_3 cu B - $6e^-$) sau „hipervalente" (PCl_5 cu P - $10e^-$, SF_6 cu S - $12e^-$) sunt totuşi stabile. Această „anomalie" a fost explicată de L. Pauling**.**

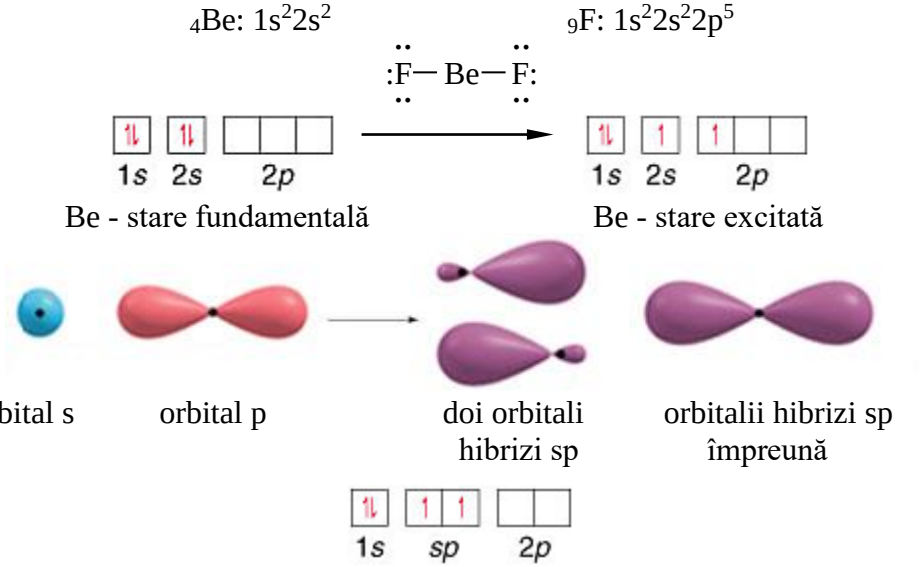
Hibridizarea presupune combinarea liniară a funcţiilor de undă ale unor orbitali atomici şi modificarea lor în momentul formării legăturilor, adică trecerea atomilor într-o stare excitată. Această trecere presupune modificarea formei orbitalilor atomici (toţi orbitalii hibrizi sunt identici), egalizarea energetică a orbitalilor hibrizi şi distribuţia lor cât mai simetrică în jurul atomului central. Orbitalii hibrizi pot fi monoelectronici (↑), dar pot conţine şi perechi de electroni cuplaţi (↓↑), reprezentând în acest caz perechi de electroni neparticipanţi.

Hibridizarea orbitalilor atomici poate avea loc adesea cu decuplarea unui electron dintr-un orbital de energie mai joasă şi promovarea lui într-un orbital de energie mai înaltă, urmată apoi de modificarea formei, energiei şi distribuţiei spaţiale a orbitalilor hibrizi formaţi.

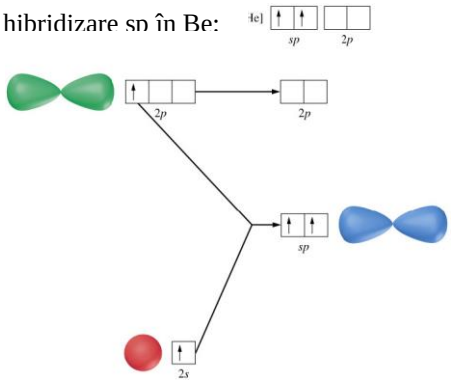
Repartizarea electronilor în orbitalii hibrizi respectă regula lui Hund şi principiul lui Pauli. Pentru elementele perioadei a doua sunt posibile doar hibridizări sp, sp^2 şi sp^3, adică pot participa la hibridizare numai orbitalii s şi p (singurii care există în stratul al doilea). Începând cu perioada a treia pot fi implicaţi în hibridizare şi orbitali de tip d, prezenţi în structura electronică fundamentală a atomilor din perioadă. Tipul de hibridizare determină configuraţia geometrică a moleculei, prin dirijarea în spaţiu a legăturilor stabilite de atomul central, fără să fie influenţată de legăturile multiple.

Hibridizarea sp - se realizează prin combinarea funcţiilor de undă ale unui orbital s cu un orbital p din învelişul exterior al unui atom central al unei molecule, rezultând doi orbitali hibrizi sp de energie egală, intermediară între energia orbitalilor atomici puri, nehibridizaţi, cu orientare liniară. Se întâlneşte la atomii subliniaţi în specii chimice cum sunt: $\underline{N}_2$, $\underline{C}N^-$, $\underline{Be}X_2$, $\underline{C}O$, $\underline{C}O_2$, $\underline{N}_2O$, $H\underline{C}\equiv\underline{C}H$ etc.

Exemplu – atomul de Be din difluorura de beriliu - BeF_2:

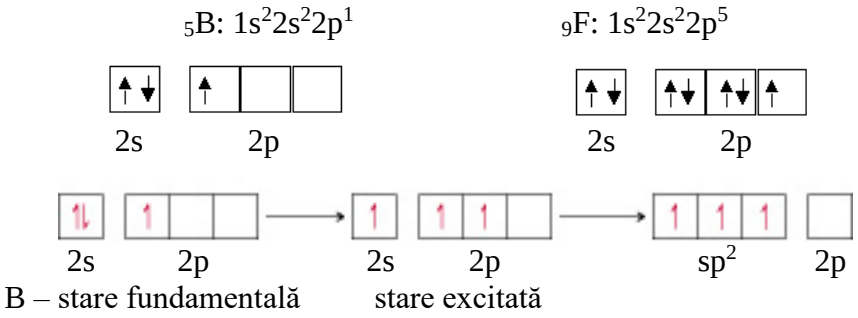


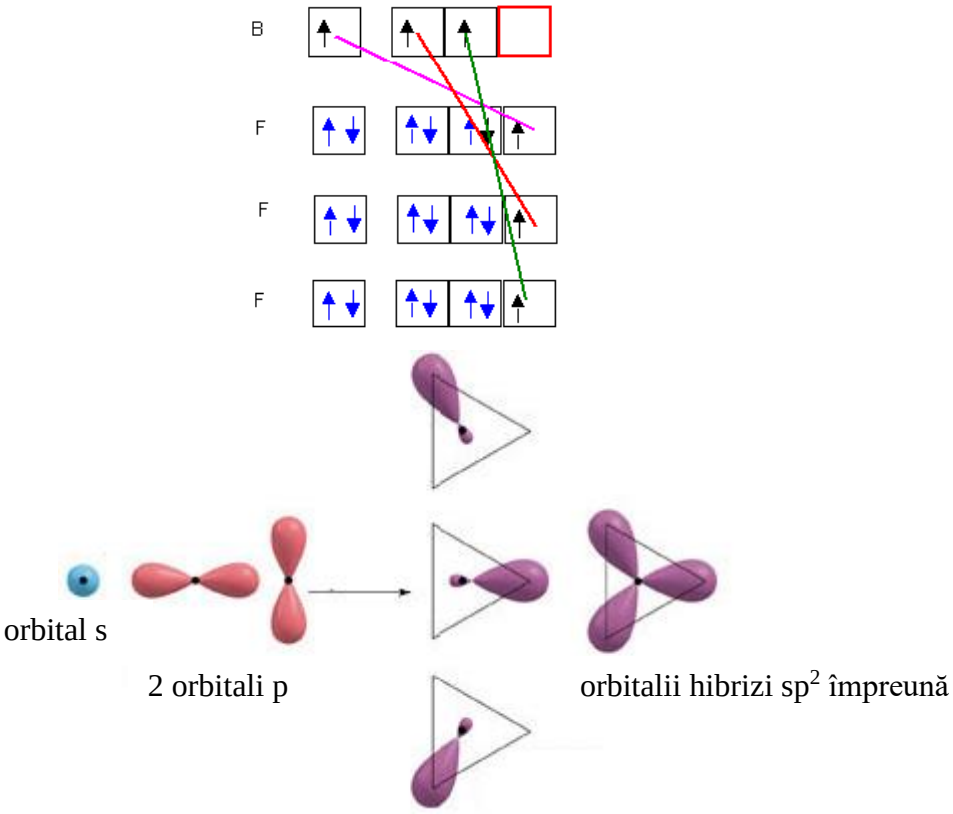
Atomul de Be apt pentru a se combina cu doi atomi de F are atât orbitali atomici puri (1OA s şi 2OA 2p) cât şi doi orbitali atomici hibridizaţi sp, cu aceştia din urmă formând două legături σ.



Hibridizarea sp^2 - se realizează prin combinarea funcţiilor de undă ale unui orbital s cu doi orbitali p aparţinând atomului central al combinaţiei respective; cei trei orbitali hibrizi sp^2 obţinuţi au densitatea electronică maximă distribuită către vârfurile unui triunghi echilateral. Se întâlneşte la atomii subliniaţi din specii chimice cum sunt: $\underline{N}O_3^-$, $\underline{C}O_3^{2-}$, $\underline{B}O_3^{3-}$, $\underline{B}X_3^-$, $H_2\underline{C}=\underline{C}H_2$, $\underline{C}H_2O$, $\underline{C}OCl_2$ etc.

Exemplu: atomul de B din trifluorura de bor - BF_3:

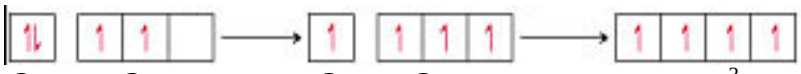




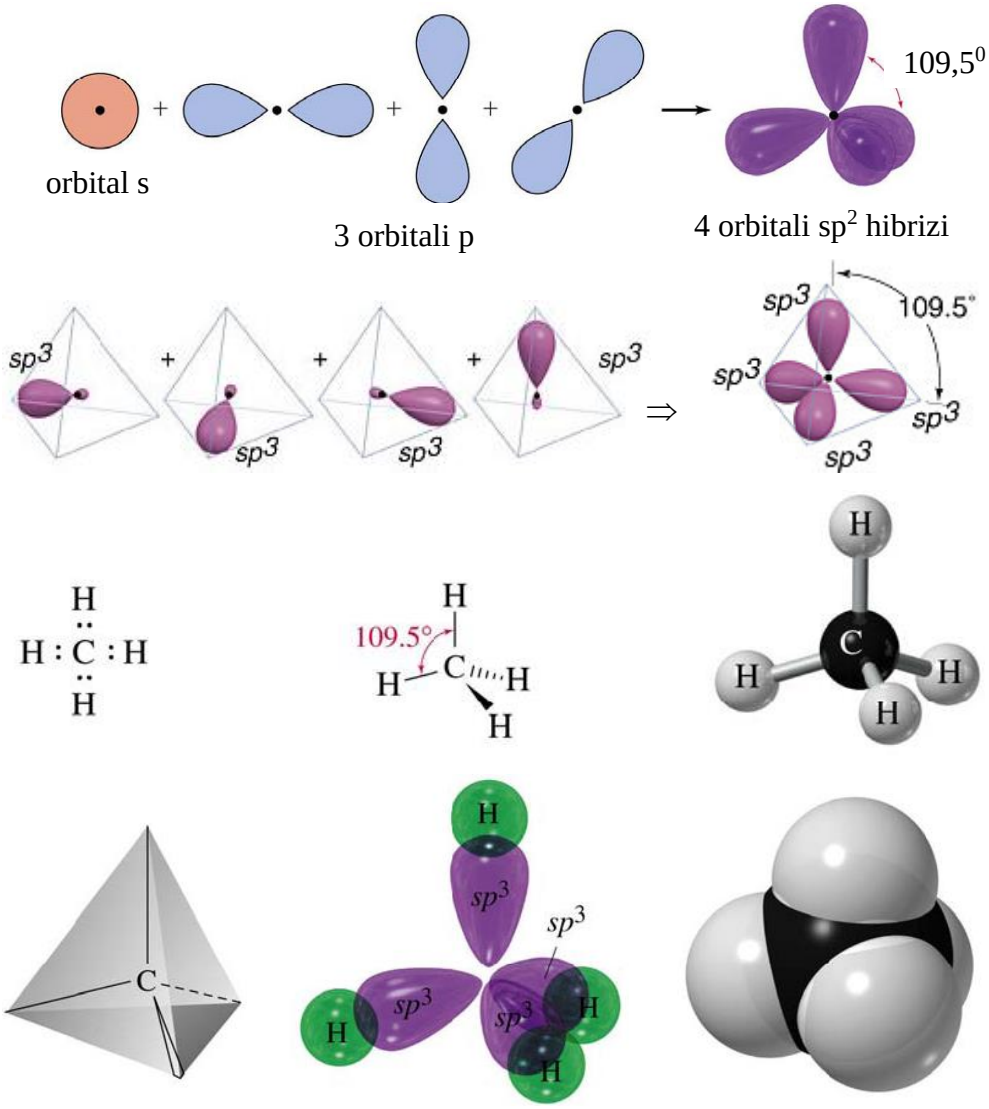
Hibridizarea sp^3 - se realizează prin participarea unui orbital s şi a trei orbitali p din învelişul electronic exterior al atomului central, când rezultă patru orbitali hibrizi sp^3, cu aceeaşi energie şi distribuiţi către vârfurile unui tetraedru. Se întâlneşte la atomii subliniaţi din specii chimice cum sunt: $\underline{C}H_4$, $\underline{C}Cl_4$, $\underline{Si}F_4$, $\underline{N}H_4^+$, $\underline{B}F_4^-$, $\underline{B}H_4^-$; $\underline{S}O_4^{2-}$, $\underline{P}O_4^{3-}$ etc.

Exemplu: C din metan – CH_4

$_6C$: $1s^2 2s^2 2p^2$ $_1H$: $1s^1$



C – stare fundamentală stare excitată



Hibridizări cu participarea orbitalilor d - Atomii elementelor din perioadele mari pot participa la hibridizare si cu orbitali de tip d şi f.

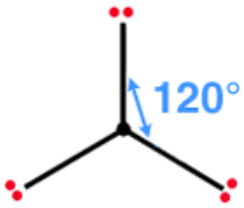
Hibridizarea d^3s - orbitalii hibrizi sunt orientaţi în direcţiile vârfurilor unui tetraedru; este întâlnită în cazul atomilor centrali ai oxoanionilor: $\underline{V}O_4^{3-}$, $\underline{Cr}O_4^{2-}$, $\underline{Mn}O_4^{2-}$, etc.

Hibridizarea dsp^2 - orbitalii hibrizi adoptă o geometrie plan pătratică; este întâlnită în cazul atomilor centrali din speciile complexe: $[\underline{Ni}(CN)_4]^{2-}$, $[\underline{Pd}Cl_4]^{2-}$, $[\underline{Pt}(NH_3)_2Cl_2]$.

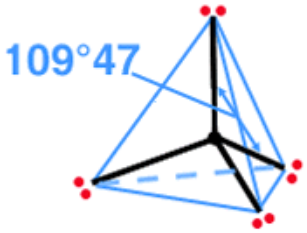
Hibridizarea sp^3d^2 sau d^2sp^3 - orbitalii hibrizi sunt orientaţi în direcţiile vârfurilor unui octaedru; este întâlnită în cazul unor compuşi în care atomul central are numărul de coordinaţie 6: atomul de sulf din SF_6, ionul de Fe^{3+} din $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

Orientarea spaţială a orbitalilor hibrizi:

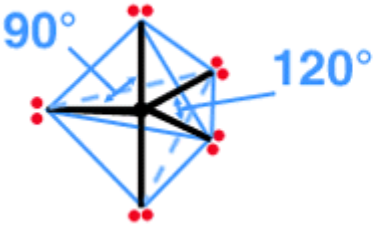
Hibridizare sp
- liniară



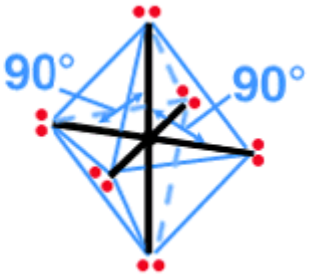
Hibridizare sp^2
- triunghiulară



Hibridizare sp^3
- tetraedrică

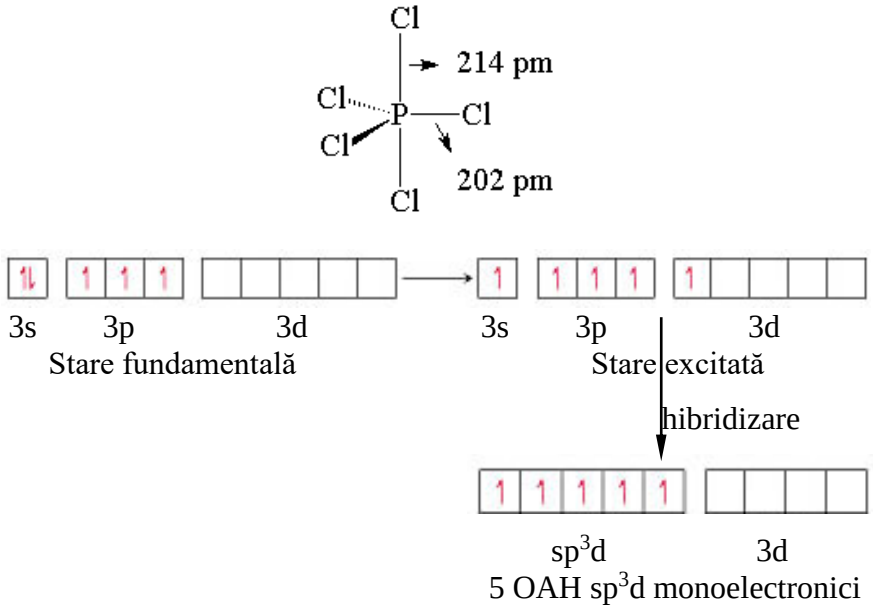


Hibridizare sp^3d - bipiramidă trigonală



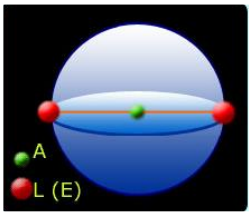
Hibridizare sp^3d^2 – octaedrică

Hibridizarea sp^3d sau dsp^3 - orbitalii hibrizi sunt orientaţi în direcţia vârfurilor unei bipiramide trigonale; este întâlnită la compuşi în care atomul central are numărul de coordinaţie 5: atomul de fosfor din PCl_5, atomul de Fe din $Fe(CO)_5$.

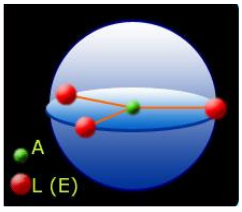


Hibridizarea şi configuraţia spaţială a moleculelor. Configuraţia spaţială sau geometria moleculelor se referă la aranjamentul spaţial al atomilor acestora, la forma pe care o poate adopta molecula. Structura spaţială are rol important în manifestarea proprietăţilor fizice şi chimice, iar pentru speciile chimice bioactive în manifestarea activităţii biologice.

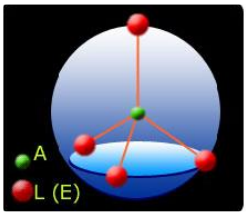
Electronii din stratul de valenţă al atomului central A al unei molecule, implicaţi sau nu în legături covalente cu atomii L ai moleculei, se grupează în perechi şi se dispun în spaţiu astfel încât să fie cât mai îndepărtaţi, ca repulsiile să fie minime şi stabilitatea maximă. Considerând că se găsesc pe suprafaţa unei sfere, perechile de electroni din stratul de valenţă ale atomului A se vor situa la distanţe maxim posibile. Prin unirea punctelor în care acestea se plasează se obţin poliedre regulate (cazuri ideale) care redau geometria moleculei. Direcţiile spre vârfurile poliedrelor sunt direcţiile legăturilor realizate de atomul central A din moleculă.



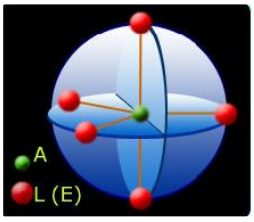
AL_2 - liniară



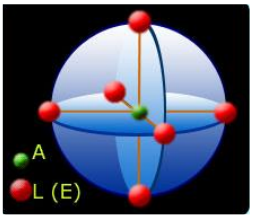
AL_3 – triunghiulară



AL_4 - tetraedrică

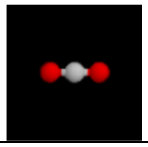
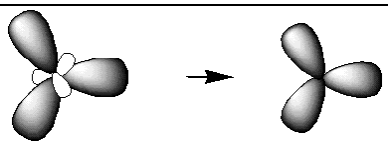
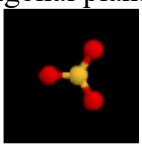
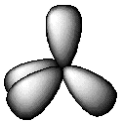
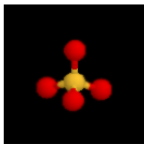
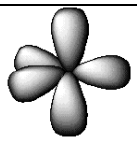
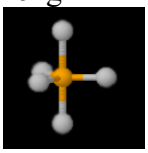


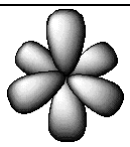
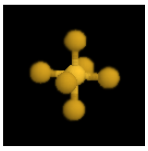
AL_5 - bipiramidă trigonală



AL_6 – octaedrică

Orientarea spaţială a orbitalilor atomici hibrizi:

Hibridizare	Orbitali puri ⇒ O.A.H.	Geometria
sp AL_2	 1 O.A. s + 1 O.A. p ⇒ 2 O.A. H. sp	Liniară 
sp^2 AL_3	 1 O.A. s + 2 O.A. p ⇒ 3 O.A. H. sp^2	Trigonal planară 
sp^3 AL_4	 1 O.A. s + 3 O.A. p ⇒ 4 O.A. H. sp^3	Tetraedrică 
sp^3d AL_5	 1 O.A. s + 3 O.A. p + 1 O.A. d ⇒ 5 O.A.H. sp^3d	Bipiramidă trigonală 

sp^3d^2 AL_6	 1 O.A. s + 3 O.A. p + 2 O.A. d ⇒ 6 O.A.H. sp^3d^2	Octaedrică 

Modelul respingerii perechilor de electroni din stratul de valenţă. Stabilirea configuraţiei spaţiale a unei specii chimice şi corelarea geometriei ei cu structura electronică a atomilor constituenţi este posibilă prin aplicarea teoriei repulsiei perechilor de electroni de pe stratul de valenţă (RPESV) elaborată de R.J. Gillespie (1970).

Configuraţia geometrică a moleculelor este determinată de dirijarea în spaţiu a legăturilor stabilite de atomul central, fără să fie influenţată de legăturile multiple. Modelul RPESV face posibilă prevederea configuraţiei geometrice a unei specii chimice, indiferent de natura atomului central A şi a atomilor (liganzi) L, prin atribuirea configuraţiei AL_nE_m unde: n - numărul liganzilor, m – numărul perechilor de electroni neparticipanţi E din stratul de valenţă al atomului A.

Pentru interpretarea configuraţiilor geometrice rezultate în condiţiile prezenţei unor perechi de electroni neparticipanţi aflaţi în stratul de valenţă al atomului A, se consideră că:

- perechile de electroni din stratul de valenţă al atomului A se dispun reciproc la distanţe maxime pentru a avea repulsii minime şi a oferi stabilitate maximă moleculei,
- o pereche de electroni neparticipanţi (E) ocupă pe suprafaţa unui atom un spaţiu mai mare decât cel ocupat de o pereche de electroni de legătură; perechile de electroni neparticipanţi modifică configuraţia geometrică a

moleculelor, reducând atât numărul legăturilor cu atomii L, cât şi unghiurile dintre celelalte legături,

• spaţiul ocupat de o pereche de electroni implicată într-o legătură descreşte cu creşterea electronegativităţii atomului A,

• două perechi de electroni ai unei duble legături, sau trei perechi de electroni ai unei triple legături ocupă un spaţiu mai mare decât perechea de electroni ai unei legături simple, rezultă respingerea perechilor de electroni implicate în legături simple vecine, deci micşorarea unghiurilor dintre acestea.

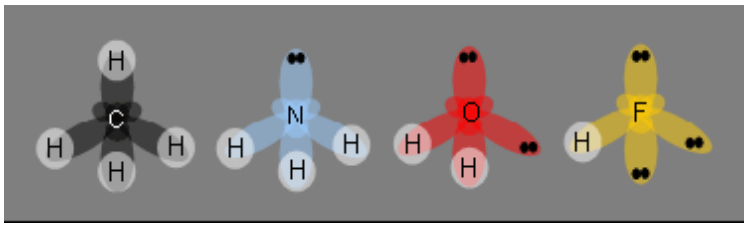
Chiar la molecule simple ca amoniac, apă şi fluorură de hidrogen, se constată abateri de la geometria ideală (tetraedrică – metanul) determinate de perechile de electroni neparticipanţi (E) care ocupă orbitali hibridizi sp^3:

• la CH_4, unghiul H-C-H este de 109°28' şi molecula are geometrie tetraedrică,

• la NH_3, unghiul H-N-H este de 107°3' şi molecula are geometrie de piramidă trigonală,

• la H_2O, unghiul H-O-H este de 104°5' şi molecula are geometrie unghiulară,

• molecula de HF este liniară.



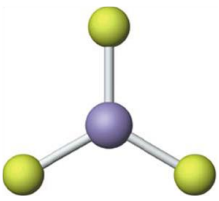
Geometria moleculelor: CH_4 - tetraedrică,
NH_3 – piramidă triunghiulară, H_2O - unghiulară, HF – liniară

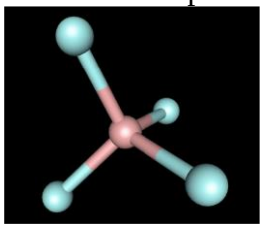
Covalenţa coordinativă în MLV.

Legătura σ coordinativă. Metoda legăturii de valenţă admite formarea legăturii coordinative prin participarea unui atom cu o pereche de electroni neparticipanţi (donor) şi a altui atom cu un orbital vacant (acceptor), perechea de electroni aparţinând în final ambelor nuclee, la fel ca în legătura covalentă realizată prin participarea cu câte un electron a ambilor atomi. Se acceptă că în majoritatea cazurilor are loc modificarea hibridizării atomului acceptor al perechii de electroni. De exemplu, când reacţionează BF_3 cu o fluorură alcalină, ionul fluorură, F^-, donorul de electroni, determină modificarea hibridizării atomului central de bor din BF_3, deficitar în electroni, de la hibridizarea sp^2 la hibridizarea sp^3; perechea de electroni acceptată de atomul de B de la ionul F^- ocupă acum al patrulea orbital hibrid (sp^3) al atomului de B din anionul tetrafluoroborat $[BF_4]^-$. După formarea ionului complex nu mai există diferenţe între legăturile covalente B-F (legăturile covalente iniţiale şi legătura coordinativă formată sunt echivalente în ionul complex). Sarcina negativă a ionului $[BF_4]^-$ este uniform distribuită între toţi atomii:

BF_3 + F^- ⟶ $[BF_4]^-$

Hibridizare sp^2 Hibridizare sp^3

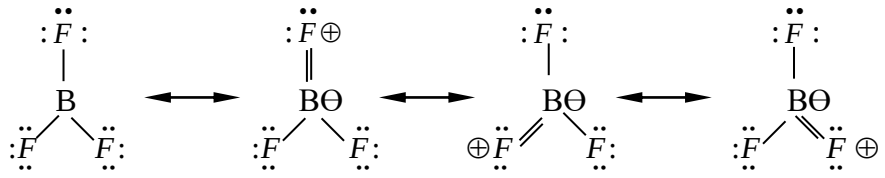




Reprezentarea moleculelor prin legături localizate conform MLV, nu poate fi aplicată în toate cazurile. Ca urmare a legăturilor σ şi π delocalizate, noţiunea de covalenţă simplă, dublă sau triplă este completată prin acceptarea existenţei legăturilor cu multiplicitate fracţionară.

Legătura л coordinativă. În cazul formării unei legături π coordinative, hibridizarea atomului central al moleculei nu se schimbă (legăturile π nu modifică configuraţia). În scopul interpretării covalenţelor delocalizate, MLV apelează la „structuri limită", date de legăturile π delocalizate. Prin suprapunerea tuturor hibrizilor de rezonanţă existenţi pentru o specie chimică se obţine structura cea mai apropiată de realitate. Delocalizarea stabilizează specia moleculară, cu atât mai mult cu cât se extinde pe câţi mai mulţi centri.

Molecula de BF_3 este plană ca urmare a hibridizării sp^2 a atomului de bor. Orbitalul atomic pur, rămas nehibridizat al atomului de bor, este vacant şi perpendicular pe planul celor trei legături σ. Cei trei atomi de F au fiecare câte trei perechi de electroni neparticipanţi. Orbitalul nehibridizat al atomului de B se suprapune lateral, prin ambii lobi cu un orbital atomic p cu electroni neparticipanţi ai unui atom de F. În felul acesta rezultă o legătură covalentă л care nu are o localizare precisă în moleculă, ea putând fi realizată de atomul de B cu oricare din cei trei atomi de F. Structura reală a moleculei se obţine din însumarea tuturor formelor mezomere (structuri limită, hibrizi de rezonanţă):



Metoda legăturii de valenţă deşi foarte intuitivă este dezavantajată de acest concept al rezonanţei structurilor limită. Numărul lor foarte mare corespunzător relaţiei: $\frac{(2n)!}{n!(n+1)!}$ (n este numărul dubletelor electronice de legătură) ar putea fi redus prin excluderea structurilor limită echivalente

datorită echivalenţei electronilor şi atomilor. Totuşi, nu se pot exclude structurile limită date de legăturile π delocalizate, care uneori sunt mult mai numeroase decât la trifluorura de bor. Ca atare, proprietăţile substanţelor covalente sunt mai greu de explicat prin această metodă.

Metoda orbitalilor moleculari. Metoda orbitalilor moleculari dezvoltată de Hund, Mülliken, Hückel porneşte de la o altă premisă, şi anume: mişcarea electronilor în moleculele poliatomice se produce simultan în câmpul tuturor nucleelor atomice din moleculă. Se consideră edificiul molecular ca un tot unic, nucleele atomice formând scheletul moleculei iar electronii supuşi acestui câmp electric nuclear se repartizează în orbitali moleculari în ordinea succesiunii energiei lor. Aceşti orbitali moleculari se formează prin contopirea orbitalilor atomici apropiaţi ca energie din stratul exterior al atomilor moleculei.

Calculul funcţiei de undă a acestor orbitali moleculari policentrici este o problemă foarte dificilă. Obişnuit se ia ca bază de plecare soluţionarea unui caz mai simplu, cum este molecula ion H_2^+ pentru care se poate calcula exact funcţia de undă a orbitalilor moleculari:

$$\psi_{mol} = C_a \psi_a^{(1)} \pm C_b \psi_b^{(1)}$$

Aceiaşi orbitali moleculari se consideră că există şi în molecula de H_2, problema reducându-se la găsirea formei şi ocupării lor cu electroni.

Molecula de hidrogen reprezintă cazul cel mai simplu al combinării liniare a funcţiilor de undă ale orbitalilor atomici 1s (ψ_a şi ψ_b) din doi atomi de hidrogen H_a şi H_b. Prin însumarea funcţiilor de undă ale orbitalilor atomici se obţine orbitalul molecular de legătură (O.M.L.) sau liant:

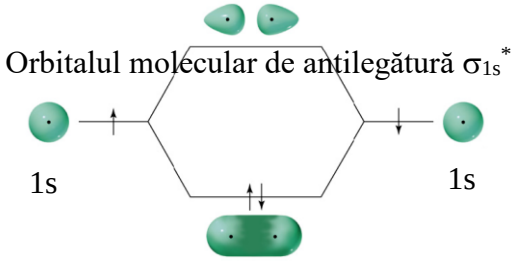
$$\psi_{ab} = C_a \psi_a + C_b \psi_b$$

Prin scăderea funcţiilor de undă ale orbitalilor atomici se obţine orbitalul molecular de antilegătură (O.M.A.) sau antiliant:

$$\psi_{ab} = C_a\psi_a - C_b\psi_b$$

Cei doi coeficienţi de contribuţie C_a şi C_b sunt identici în cazul moleculelor homonucleare, cum este cea de hidrogen.

Lungimea covalenţei este distanţa de echilibru dintre cele două nuclee la care energia este minimă. În continuare este redată în reprezentare grafică, combinarea liniară a orbitalilor atomici în molecula H_2:



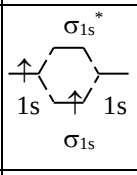
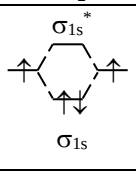
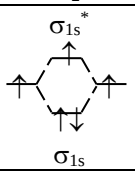
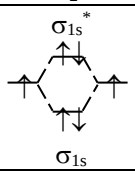
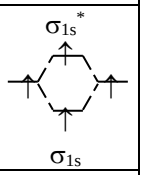
Formarea O.M.L. şi O.M.A.L. în cazul moleculei de H_2

Orbitalul molecular de legătură σ are simetrie cilindrică, nu este întretăiat de un plan nodal si are densitatea maximă a norului de electroni de legătură la jumătatea distanţei internucleare. Orbitalul molecular de antilegătură σ* prezintă un plan nodal la mijlocul distanţei internucleare în care densitatea norului electronic este nulă si are energie mai mare decât orbitalul de legătură. Orbitalul molecular de legătură este mai stabil şi are energie mai joasă decât orbitalii atomici 1s ai hidrogenului. Orbitalul molecular de antilegătură este instabil şi are energie mai ridicată decât orbitalii atomici 1s ai hidrogenului.

În molecula H_2, perechea de electroni de legătură populează orbitalul molecular de legătură deoarece completarea cu electroni se face în ordinea

crescătoare a energiei. Dacă absoarbe energie molecula de H_2, se poate ajunge ca electronii de legătură să se decupleaze, un electron putând fi promovat în O.M.A.L. (σ*), molecula disociindu-se astfel în atomi liberi.

Faptul că în metoda orbitalilor moleculari, spre deosebire de metoda legăturii de valenţă, cuplarea de spin electronic nu este necesară, contopirea a doi orbitali atomici conducând la formarea a doi orbitali moleculari face posibilă explicarea şi interpretarea unor structuri dificil de explicat prin metoda legăturii de valenţă. Un exemplu îl constituie structurile: H_2^+, H_2^-, H_2^{2-} care se obţin în condiţiile descărcărilor electrice în H_2 rarefiat.

Specia	H^+	H_2	H_2^-	H_2^{2-}	2H
Distribuţia electronilor în O.M.L. şi O.M.A.					
Ordinul legăturii	$\frac{1-0}{2}=\frac{1}{2}$	$\frac{2-0}{2}=1$	$\frac{2-1}{2}=\frac{1}{2}$	$\frac{2-2}{2}=0$	Disocierea moleculei
r_0, nm	0,106	0,073	0,106	∞ (disociere)	H_2

Studiind structurile H_2^+, H_2^-, H_2^{2-} se observă că:

- în structurile H_2^+, H_2^-, H_2^{2-}, legăturile sunt mai slabe decât în molecula H_2,
- în molecula cation H_2^+, ce conţine un electron în O.M.L., energia de legătură este mai mică iar distanţa dintre protoni este mai mare,
- în molecula anion H_2^-, electronul din O.M.A. anulează efectul unuia din electronii din O.M.L.; legătura este mai slabă, apropiată cu cea a moleculei cation H_2^+,
- molecula anion H_2^{2-} nu poate exista deoarece efectul legăturii dintre cei doi electroni din O.M.L. este anulat de cei doi electroni din O.M.A.

Aşadar se poate aprecia că starea electronilor în O.M.A. este excitată faţă de starea electronilor în O.M.L.

În mod asemănător cu molecula de hidrogen H_2, dar introducând unele simplificări şi aproximări, se studiază şi formarea altor molecule biatomice sau poliatomice. Se neglijează nivelele energetice interioare ale atomilor, ocupate cu electroni cuplaţi. Orbitalii nivelul exterior participă în totalitate la formarea orbitalilor moleculari, indiferent dacă sunt sau nu sunt ocupaţi cu electroni. Aşadar, metoda orbitalilor moleculari consideră că la formarea orbitalilor moleculari participă toţi orbitalii stratului exterior, fie că sunt sau nu ocupaţi cu electroni.

Numărul total al orbitalilor moleculari care se formează este egal cu numărul orbitalilor atomici (pentru un element din perioada a 2-a numărul de orbitale atomice este patru), care se contopesc. Ocuparea cu electroni se face în ordinea crescătoare a energiilor, în baza aceloraşi principii ca şi la orbitalii atomici. În cazul în care O.M.L. şi O.M.A. de acelaşi tip sunt ocupaţi cu acelaşi număr de electroni, aceştia îşi anulează efectele şi astfel devin orbitali moleculari de nelegătură (O.M.N.), strict localizaţi la un atom.

Multiplicitatea sau ordinul legăturii reprezintă numărul efectiv de legături realizate de atomi, în moleculă. Se calculează ca semidiferenţa între numărul electronilor care ocupă O.M.L. şi O.M.A.:

$$\text{Ordin de legătură} = \frac{n - n^*}{2}$$

Cu cât numărul de electroni din O.M.L. este mai mare decât numărul de electroni din O.M.A., cu atât multiplicitatea legăturii este mai mare.

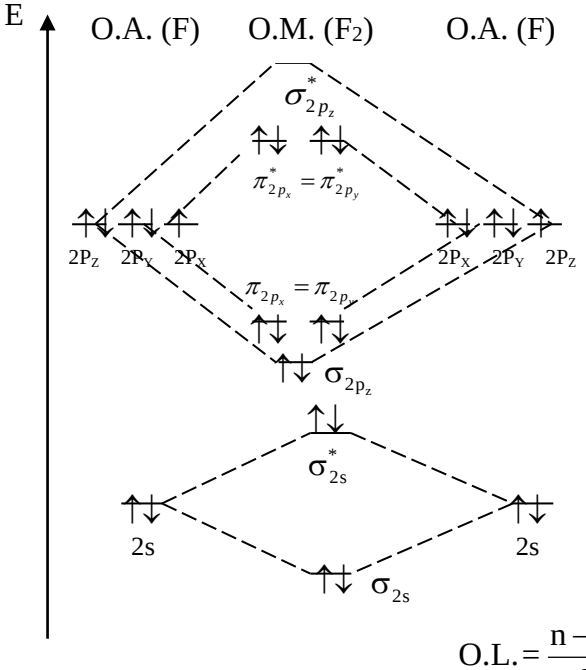
Tipurile de orbitali moleculari diferă după natura şi numărul orbitalilor atomici ce se contopesc la formarea lor. Cu cât energia orbitalilor implicaţi este mai apropiată, cu atât orbitalii moleculari rezultaţi sunt mai stabili. Pentru acelaşi nivel, energia orbitalilor moleculari creşte în ordinea:

$$\sigma<\pi<\delta<\varphi.$$

Succesiunea energetică a orbitalilor moleculari din molecule. Succesiunea energetică a orbitalilor moleculari din moleculele biatomice este: $\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^{*} < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^{*} < \pi_{2pz} < \pi_{2px} \equiv \pi_{2py} < \pi_{2px}^{*} \equiv \pi_{2py}^{*} < \pi_{2pz}^{*} < \sigma_{3s} < \sigma_{3s}^{*} <$ $\pi_{3px} \equiv \pi_{3py} < \pi_{3px}^{*} \equiv \pi_{3py}^{*} < \pi_{3pz}^{*} < \sigma_{3dz^2} <_{3dyz} \pi_{3dxz} \equiv \pi < \delta_{3dx^2-y^2} \equiv \delta_{3dxy} <$ $\delta_{3dx^2-y^2}^{*} \equiv \delta_{3dxy}^{*} < \pi_{3dxz}^{*} \equiv \pi_{3dyz}^{*} < \sigma_{3dxz}^{*} < \ldots$ Direcţia de unire a atomilor este considerată în toate cazurile axa zz/. Ocuparea orbitalilor cu electroni se face astfel: se însumează numărul de electroni din stratul de legătură al celor doi atomi şi se plasează pe orbitalii moleculari conform principiilor de repartiţie cunoscute.

Moleculele biatomice homonucleare ale elementelor din perioada a doua a sistemului periodic au o structură electronică în care intervin toţi orbitalii atomici din stratul de valenţă (8 O.A.), contopiţi în 8 O.M.

F: $1s^2 2s^2 2p^5 \Rightarrow F_2: (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^{*})^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^{*})^2 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p_x} = \pi_{2p_y})^4 (\pi_{2p_x}^{*} = \pi_{2p_y}^{*})^4$

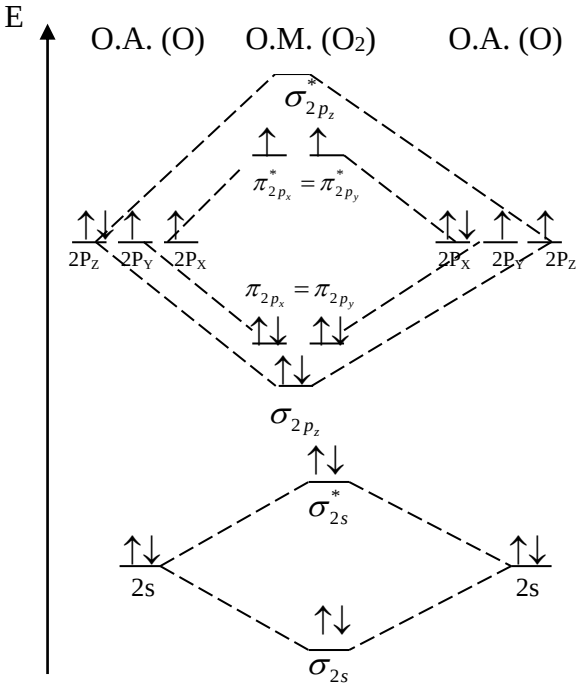


$$O.L. = \frac{n - n^{*}}{2} = \frac{10 - 8}{2} = 1$$

Cei 2 atomi de fluor din molecula de F_2 sunt uniţi printr-o legătură σ:

$$:\ddot{F}-\ddot{F}:$$

$$O:\ 1s^2 2s^2 2p^4 \Rightarrow O_2: (\sigma_{1s})^2 (\sigma^*_{1s})^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p_x} = \pi_{2p_y})^4 (\pi^*_{2p_x} = \pi^*_{2p_y})^2$$



$$O.L. = \frac{n - n^*}{2} = \frac{10-6}{2} = 2$$

Cei 2 atomi de oxigen din molecula de O_2 sunt uniţi printr-o legătură dublă, adică o legătură σ şi o legătură л:

$$:\ddot{O}=\ddot{O}:$$

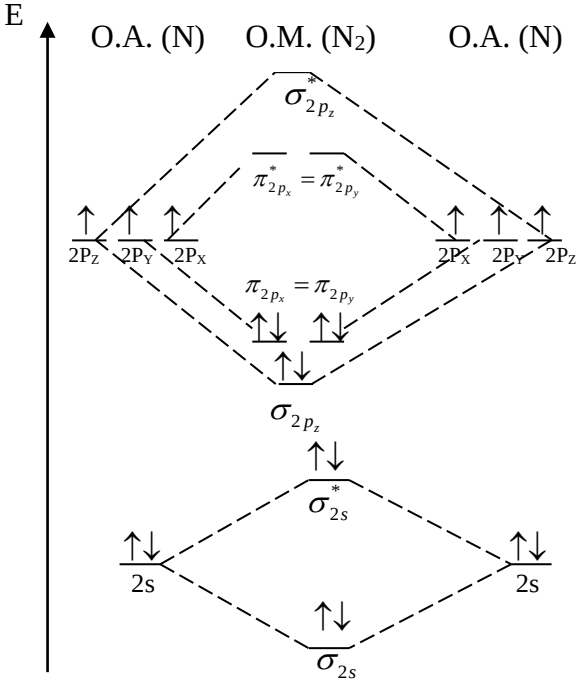
Proprietăţile paramagnetice ale moleculei de oxigen sunt bine explicate prin existenţa celor doi electroni necuplaţi din cei doi orbitali de antilegătură $\pi^*_{2p_x}$ şi $\pi^*_{2p_y}$ de energie egală (în conformitate cu regula lui Hund). Aceşti electroni anulează efectul liant al câte unui electron din orbitalii de legătură π_{2p_x} şi π_{2p_y} şi ca atare în molecula de oxigen există pe

lângă o legătură σ şi două jumătăţi de legătură π, ceea ce echivalează cu o dublă legătură:

:O⋮⋮O:

Formula structurală a O_2 propusă de metoda legăturilor de valenţă trebuie deci înţeleasă în sensul că cel de-al treilea electron al legăturilor π se află într-un orbital de antilegătură.

N: $1s^2 2s^2 2p^3 \Rightarrow N_2: (\sigma_{1s})^2 (\sigma^*_{1s})^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p_x} = \pi_{2p_y})^4$



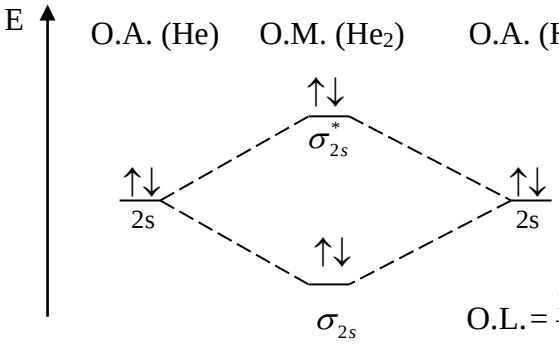
$$\text{O.L.} = \frac{n - n^*}{2} = \frac{10 - 4}{2} = 3$$

Cei 2 atomi de N din molecula de N_2 sunt uniţi printr-o legătură triplă, adică o legătură σ şi două legături л:

:N≡N:

Metoda orbitalilor moleculari explică faptul că molecule ca: He_2, Ar_2, Kr_2, Xe_2 nu se pot forma, ordinul legăturii fiind zero iar molecule ca N_2 sunt deosebit de stabile, ordinul legăturii fiind 3.

He: $1s^2 \Rightarrow He_2: (\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^2$

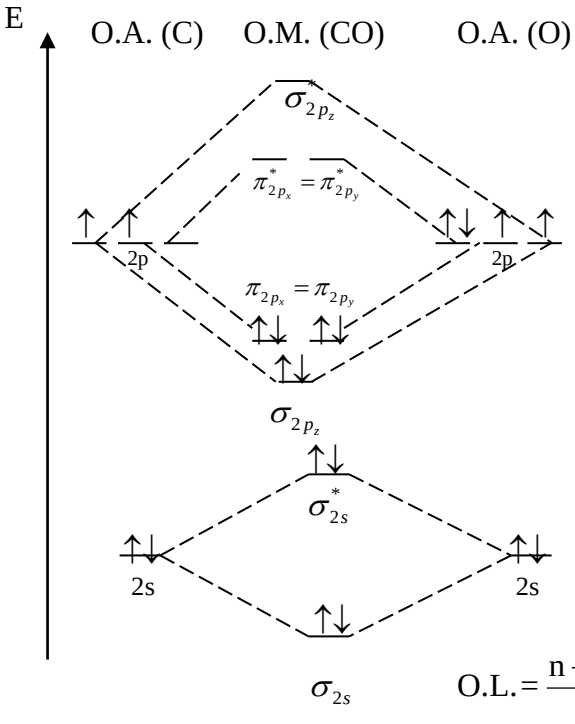


$$O.L. = \frac{n - n^*}{2} = \frac{4-4}{2} = 0$$

Moleculele biatomice heteronucleare (CO, HF) se pot interpreta asemănător dar trebuie să se ţină seama de faptul că orbitalii atomici care se contopesc sunt diferiţi.

C: $1s^2 2s^2 2p^2$

O: $1s^2 2s^2 2p^4 \Rightarrow CO: (\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^2(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x} = \pi_{2p_y})^4$



$$O.L. = \frac{n - n^*}{2} = \frac{10-4}{2} = 3$$

Între atomii de C şi O din molecula de CO se formează o legătură triplă (o legătură σ şi două legături л):

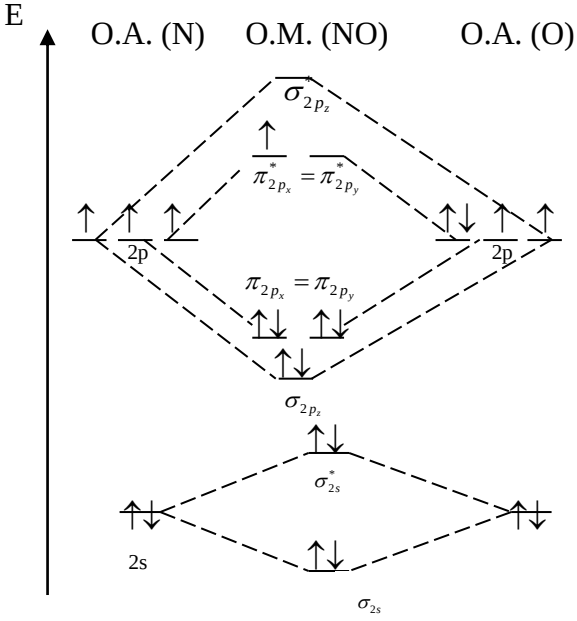
:C ≡ O:

Molecula de N_2 are structura electronică asemănătoare cu molecula de CO având acelaşi număr de electroni (N_2 şi CO sunt molecule izoelectronice). Datele experimentale arată că moleculele izoelectronice au formule structurale identice, sunt izostere şi ca urmare au proprietăţi asemănătoare, câteva constante fizice ale celor două substanţe fiind prezentate în tabel:

Moleculă	Masa moleculară	p_t, °C	p_f, °C	ρ, g/l	Temperatura critică, °C	$\Delta H_{leg.}$, kJ/mol
N_2	28	-210	-195	1,25	-147	-946,2
CO	28	-207	-190	1,25	-139	-883,4

N: $1s^2 2s^2 2p^3$

O: $1s^2 2s^2 2p^4 \Rightarrow$ NO: $(\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^2(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x}=\pi_{2p_y})^4(\pi^*_{2p_x}=\pi^*_{2p_y})^1$



$$O.L. = \frac{n - n^*}{2} = \frac{10-5}{2} = 2,5$$

Între atomii de N şi O din molecula de NO există o legătură dublă şi un electron necuplat în O.M.A.L. $\pi^*_{2p_x}$. De fapt este vorba de o legătură σ şi două legături л, dar formarea unei legături л este parţial anulată de prezenţa electronului din O.M.A.L. $\pi^*_{2p_x}$:

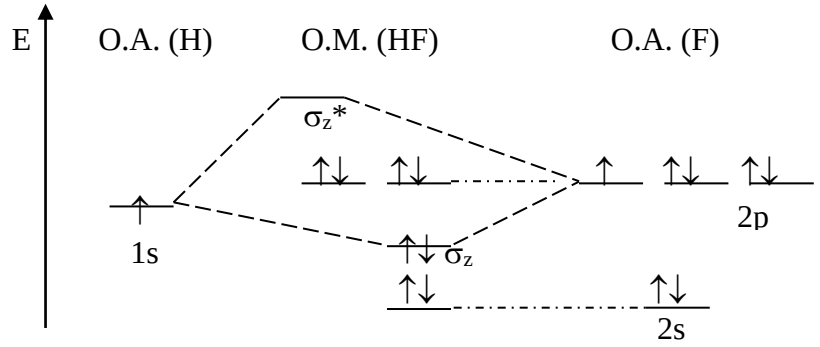
$$:\dot{N}=\ddot{O}:$$

Molecula de NO este paramagnetică şi are ordinul de legătură 2,5.

Prin îndepărtarea electronului necuplat se obţine ionul nitrozil NO^+ stabil, cu ordinul de legătură 3; are o existenţă de sine stătătoare în diferiţi compuşi ionici, precum: percloratul de nitrozil $NOClO_4$ sau în combinaţii complexe: $Na_2[Fe(CN)_5NO]$.

H: $1s^1$

F: $1s^2 2s^2 2p^5$



Orbitalul 1s al hidrogenului se combină numai cu un singur orbital p_z al fluorului formând un orbital de legătură σ_z şi unul de antilegătură σ_z^*. Ceilalţi trei orbitali ai atomului F (orbitalul 2s şi ceilalţi doi orbitali 2p) nu interacţionează cu orbitalul 1s al atomului H, energiile lor rămân neschimbate. Electronii care se găsesc în aceşti orbitali aparţin numai F. Aceşti orbitali nu participă nici la stabilizarea legăturii (ca orbitalii de

legătură), nici la destabilizarea ei (ca orbitalii de antilegătură); ei se numesc orbitali de nelegătură.

La legătura dintre atomii H şi F în molecula HF participă numai perechea de electroni din orbitalul σ_z, ca atare ordinul de legătură este:

$$O.L. = \frac{n - n^*}{2} = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

Deci, în moleculele poliatomice norul electronic se distribuie în câmpul polinuclear al atomilor constituenţi ai moleculei.

Prin metoda MOM, formarea legăturilor chimice în moleculele poliatomice, se poate interpreta ca:

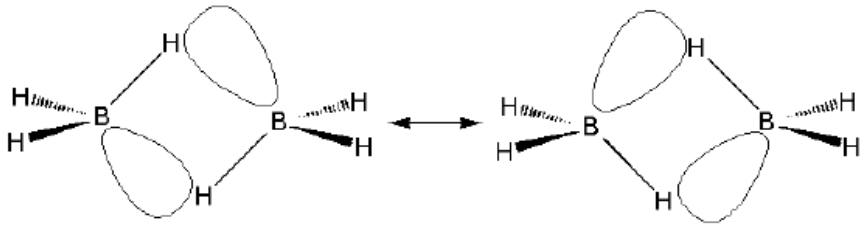
- legătură dielectronică dicentrică, adică tratând ca independente unele de altele legăturile stabilite de atomii moleculei doi câte doi; se formează O.M. localizaţi bicentrici,
- legătură delocalizată, admiţând că electronii de legătură dintre doi atomi se extinde pe trei sau mai mulţi atomi, posibil chiar pe întreg ansamblul moleculei; legătura se realizează prin O.M. delocalizaţi, extinşi sau policentrici.

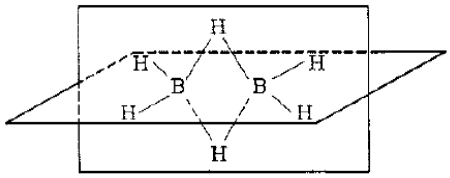
Orbitali moleculari π delocalizaţi. Forma spaţială a moleculelor cu orbitali π delocalizaţi este determinată tot de orientarea legăturilor σ bicentrice, care formează scheletul moleculei. Legăturile delocalizate nu schimbă forma spaţială a moleculei. Legături π policentrice există în numeroase molecule sau ioni ai unor substanţe anorganice şi organice. După numărul de atomi din moleculă, asupra cărora se extinde delocalizarea, legăturile π delocalizate pot fi: legături π tricentrice (delocalizarea extinsă pe trei atomi); π tetracentrice (delocalizare pe patru atomi), π pentacentrice (delocalizare pe cinci atomi) şi π hexacentrice (delocalizare pe şase atomi).

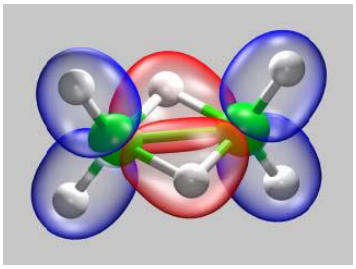
Delocalizarea legăturilor π stabilizează specia chimică moleculară sau ionică. Speciile policentrice în care apar orbitali moleculari extinşi pe toţi atomii componenţi sunt mai stabile decât cele în care orbitalii moleculari nu sunt extinşi pe toţi atomii.

Orbitali moleculari σ delocalizaţi. Anumite elemente care au învelişul exterior ocupat mai puţin de jumătate cu electroni, cum sunt: Be, B, Al, Ga, In, manifestă tendinţa de a forma compuşi dimeri sau polimeri uniţi prin legături σ de tip special. Caracteristic acestor specii deficitare în electroni este că o pereche de electroni leagă trei atomi, rezultând legături dielectronice tricentrice. Aceste legături sunt mai slabe decât cele bicentrice, dar destul de puternice pentru a permite dimerizarea sau polimerizarea unor compuşi cum sunt: B_2H_6, Al_2Cl_6, $(BeCl_2)_n$.

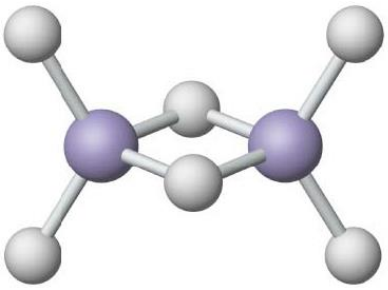
Având în vedere că specia monomeră BH_3 se găseşte numai la temperaturi ridicate, formarea moleculei dimere B_2H_6 are loc cu uşurinţă. Se ştie că molecula BH_3 are atomul de bor hibridizat sp^2 şi acesta nu respectă regula octetului având numai şase electroni. Pentru realizarea octetului are loc o extindere sau o delocalizare a unei legături σ de la o moleculă BH_3 spre o a doua moleculă BH_3 vecină concomitent cu modificarea hibridizării atomului de bor din sp^2 în sp^3. În felul acesta iau naştere două legături σ tricentrice dielectronice în care sunt implicaţi cei doi atomi de bor şi câte un atom de hidrogen (B-H-B).

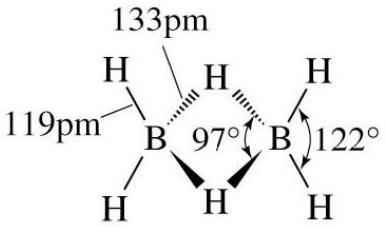




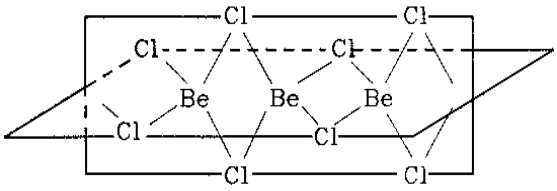


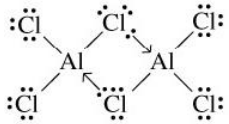
Prin urmare, în molecula de diboran B_2H_6, fiecare atom de bor formează două legături σ dielectronice dicentrice cu doi atomi de hidrogen terminali şi o legătură dielectronică tricentrică cu cel de-al doilea atom de bor, prin intermediul celui de-al treilea atom de hidrogen.

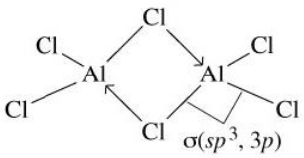


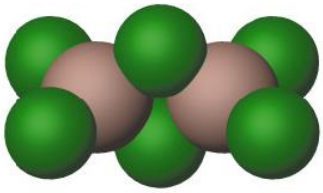


Legăturile delocalizate se mai întâlnesc la halogenurile de Be(II), Al(III), Fe(III), Cr(III):









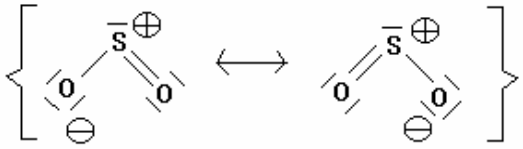
Rezonanţa structurilor compuşilor covalenţi. Când pentru una şi aceeaşi substanţă cu legături covalente, se pot imagina mai multe formule de

structură, mai multe moduri de repartiţie a electronilor în jurul atomilor dintr-o combinaţie, deci mai multe structuri Lewis, este de aşteptat o delocalizare a unor perechi de electroni din O.M. σ sau л.

În orice sistem multielectronic au loc deplasări de electroni, deplasări ale perechilor de electroni neparticipanţi şi ai electronilor legăturilor π, mult mai mobili comparativ cu electronii legăturilor σ. Electronii care suferă această deplasare în cadrul aceleiaşi molecule se numesc electroni delocalizaţi. Pauling, Ingold şi Ardnt (1927) au numit fenomenul de delocalizare a electronilor între atomii legaţi ai unei specii chimice rezonanţă sau mezomerie.

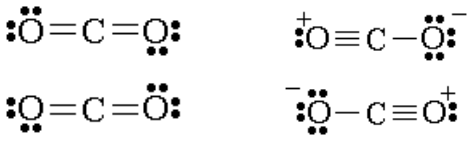
Procesul de rezonanţă are şi o justificare energetică deoarece duce la mărirea stabilităţii moleculei, conţinutul real în energie al moleculei fiind mai mic decât cel corespunzător oricărui hibrid de rezonanţă în parte. Diferenţa de energie dintre energia uneia dintre structurile limită şi energia moleculei reale se numeşte energie de rezonanţă.

Structuri de rezonanţă pentru molecula de dioxid de sulf SO_2:



Delocalizarea electronilor p – л pe 3 centri

Structuri de rezonanţă pentru molecula de dioxid de carbon CO_2:



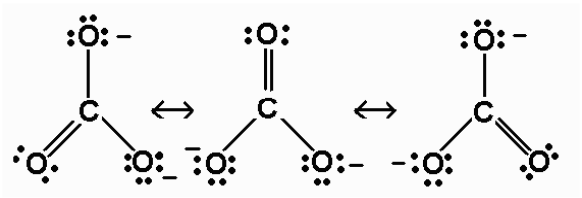
I II III

Delocalizarea electronilor p – л pe 3 centri

Având în vedere faptul că norul electronilor π nu este localizat la una din cele două legături S-O în molecula de SO_2 sau C-O în molecula de CO_2, ci repartizat în mod egal între cei trei atomi, electronii л sunt delocalizaţi pe trei centrii, ceea ce explică legarea în mod identic a celor doi atomi de oxigen de atomul de S, respectiv de cel de C. Fiecare legătură S-O, respectiv C-O, este intermediară între o legătură simplă σ şi o legătură dublă σ+π.

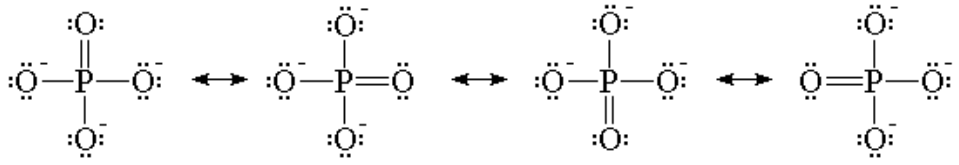
Căldura de formare a moleculei de dioxid de carbon CO_2 (structuri limită I, II, III) determinată experimental este de 382Kcal/mol iar cea calculată pentru structurile II este de 346Kcal/mol. Diferenţa de 36Kcal/mol reprezintă cantitatea de energie pe care o prezintă dioxidul de carbon în raport cu formularea simetrică I.

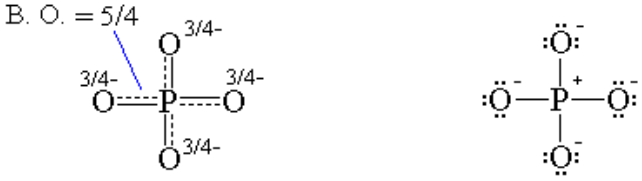
Structuri de rezonanţă pentru anionul carbonat CO_3^{2-}:



Delocalizarea electronilor p – л pe 4 centri

Structuri de rezonanţă pentru anionul fosfat PO_4^{3-}:





Delocalizarea electronilor p – л pe 5 centri

Caracteristicile legăturii covalente.

1. Energia de legătură reprezintă energia necesară pentru îndepărtarea unui atom dintr–o moleculă, atom legat printr-o legătură covalentă simplă (σ); permite aprecierea tăriei legăturii şi stabilităţii moleculei (cu cât energia de legătură este mai mare, cu atât legătura este mai puternică).

Energiile de legătură pot fi determinate experimental prin metode termochimice şi spectroscopice. În moleculele diatomice (H_2, Cl_2, N_2, etc.), valorile energiilor de legătură sunt aceleaşi cu ale energiilor de desfacere (disociere) în atomii constituenţi; în moleculele poliatomice în care toate legăturile sunt identice, energia de legătură este apreciată ca valoare medie a energiilor de rupere ale tuturor legăturilor din moleculă. Ca exemplu se poate da molecula BF_3 - energia de legătură B–F este o treime din energia necesară desfacerii moleculei (disocierii) în atomii constituenţi.

Energia de legătură se corelează cu diferenţa de electronegativitate a atomilor care se leagă, cu numărul de legături realizate între cei doi atomi şi cu caracterul parţial ionic al legăturii covalente. Energia de legătură determină reactivitatea moleculei.

Energia de legătură poate fi calculată prin relaţia empirică propusă de Pauling, pe baza coeficienţilor de electronegativitate ai elementelor. De exemplu, în molecula diatomică heteronucleară AB:

$$E_{A-B} = \frac{E_{A-A} + E_{B-B}}{2} + 100(X_A - X_B)^2 - 6{,}5(X_A - X_B)^4$$

unde E_{A-A} şi E_{B-B} sunt energiile legăturilor homonucleare în condiţii standard (kJ/mol) în stare gazoasă, X_A şi X_B sunt coeficienţii de electronegativitate în scara lui Pauling. În tabelul următor sunt indicate valori ale unor energii de legătură:

Legătura	Energia de legătură	Legătura	Energia de legătură	Legătura	Energia de legătură
H-H	436	C-C	350	Si-F	582
C-H	416	C=C	598	N-N	100
Si-H	323	C≡C	813	N=N	418
N-H	291	C-N	285	N≡N	946
P-H	322	C=N	616	N-O	201
O-H	467	C≡N	866	P-P	209
S-H	347	C=S	272	P-O	340
Cl-H	431	C-Cl	327	O-O	331
C-O	336	Si-Si	226	O-Cl	317
C≡O	695	Si-O	368	S-S	226

2. **Lungimea legăturii.** În moleculele diatomice de tip A-A, cu distanţa interatomică (internucleară) d_{A-A}, raza covalentă este $\frac{1}{2} d_{A-A}$, adică raza atomică. În molecule heteronucleare A-B, raza covalentă r_{A-B} se poate calcula cu aproximaţie pe baza regulii aditivităţii:

$$r_{A-B} = \frac{d_{A-A} + d_{B-B}}{2}$$

Se determină experimental prin metode spectroscopice, prin difracţia razelor X, difracţia electronilor sau a neutronilor.

Factorii care influenţează lungimea legăturii sunt: polaritatea legăturii (electronegativitatea elementelor), multiplicitatea legăturii (ordinul de legătură O.L.; cu cât O.L. între doi atomi este mai mare, cu atât lungimea legăturii este mai mică), tipul de hibridizare al atomilor, prezenţa perechilor de electroni neparticipanţi la legături chimice (modelul lui Gillespie).

Abaterile de la regula aditivităţii indică prezenţa unor legături multiple sau delocalizate şi permite aprecierea gradului de ionicitate al legăturii covalente. Introducerea unui factor de corecţie în formula de calcul,

proporţional cu diferenţa dintre electronegativităţile celor două elemente, conduce la obţinerea unor valori apropiate de cele experimentale:

$$r_{A-B} = \frac{d_{A-A} + d_{B-B}}{2} - d(X_A - X_B) \cdot 10^{-10}$$

unde d – coeficient de proporţionalitate (ia valori diferite în funcţie de tipul de legătură: simplă - d=0,09, dublă - d=0,06 şi triplă - 0,03≤d<0,04), X_A şi X_B – coeficienţi de electronegativitate în scara lui Pauling.

Lungimea unor legături covalente este indicată în tabelul de mai jos:

Moleculă		Legătură	d, Å	Legătură	d, Å
homonucleară	A-A	C-C	1,54	N-N	1,47
	A=A	C=C	1,42	N=N	1,25
	A≡A	C≡C	1,21	N≡N	1,09
heteronucleară	A-B	C-N	1,47	N-O	1,36
	A=B	C=N	1,22	N=O	1,22
	A≡B	C≡N	1,115	N≡O	1,06

3. Polaritatea legăturilor covalente. Electronegativitatea. Într-o moleculă diatomică AB, funcţia de undă moleculară este dată de relaţia:

$$\psi_{mol} = C_A\psi_A \pm C_B\psi_B$$

C_A şi C_B - factori de normare, reprezintă contribuţia atomilor A, respectiv B la formarea moleculei AB ($C_A \neq C_B$). Dacă atomul A atrage mai puternic electronii de legătură decât atomul B, atunci $C_A > C_B$; densitatea norului electronic va fi mai mare în apropierea atomului A decât în apropierea atomului B, atunci atomul A se încarcă cu o „sarcină parţial negativă" iar atomul B rămâne cu o „sarcină parţial pozitivă" de aceeaşi mărime; aceste sarcini subunitare se notează cu ±δ sau (±), ceea ce înseamnă că atomii A şi B sunt legaţi prin legătură polară: $A^{-\delta}$-$B^{+\delta}$ sau $A^{(-)}$-$B^{(+)}$. Deformarea norului electronic al legăturii heteronucleare determină apariţia unui moment de dipol permanent, a cărui valoare poate fi determinată experimental, deci legătura covalentă are caracter parţial ionic.

Când norul electronic de legătură se concentrează în jurul nucleului atomului A mult mai mult decât în jurul nucleului atomului B, deci $C_A >> C_B$, coeficientului C_A se apropie de unitate ($C_A \rightarrow 1$) iar coeficientul C_B devine foarte mic ($C_B \rightarrow 0$) astfel că funcţia de undă a moleculei tinde să se confunde cu funcţia de undă a atomului A ($\psi_{mol} \rightarrow \psi_A$).

Când valorile sarcinilor parţiale δ de pe atomii legaţi covalent se apropie mult de 1 (±1) molecula devine „ionică" A^-B^+ (gradul de ionicitate al moleculei este mare, substanţa are caracter preponderent covalent); când aceste valori tind spre zero, polarizarea legăturii covalente este neglijabilă.

În majoritatea cazurilor legăturile chimice au caracter intermediar ionic - covalent; dacă valorile sarcinilor parţiale δ sunt apropiate de 0,5, atunci legătura poate fi considerată în egală măsură covalentă (polară) şi electrovalentă (ionică). Caracterul relativ ionic sau covalent al legăturii chimice într-o moleculă de tip AB, poate fi evaluat cu ajutorul electronegativităţii, concept introdus de Pauling. Metode uzuale pentru determinarea coeficientului (parametrului) de electronegativitate al unui element (atom) sunt metoda lui Mülliken şi metoda lui Allred-Rochow (metodele diferă prin mărimea fizică măsurată în final dar se ajunge la valori apropiate pe scara electronegativităţii).

Metoda L. Pauling (1931) - electronegativitatea = puterea unui atom dintr-o moleculă de a atrage spre sine norul electronic al covalenţei. Conceptul acesta nu trebuie confundat cu afinitatea pentru electroni care se referă la atomul izolat.

Determinarea electronegativităţii se face prin metode termodinamice, din energiile de formare ale moleculelor. Conform teoriei rezonanţei, starea unei molecule AB în care atomul A este mai electronegativ decât atomul B, se poate reprezenta schematic:

$$A{:}B \leftrightarrow {}^{-}{:}AB^{+} \leftrightarrow {}^{+}AB{:}^{-}$$
$$\text{I} \qquad \text{II} \qquad \text{III}$$

unde starea reală a moleculei reprezintă o stare intermediară între structurile I şi II, structura III fiind de minimă importanţă ca urmare a condiţiei de electronegativitate pusă mai sus.

Energia de formare a moleculei AB din moleculele A_2 si B_2 conform reacţiei:

$$A_2 + B_2 = 2AB$$

este în acelaşi timp o măsură a energiei de legătură dintre atomii A şi B.

Teoretic, în combinaţia binară AB energia de legătură A-B pentru covalenţa pură se calculează conform relaţiei:

$$E_{A-B} = \frac{E_{A-A} + E_{B-B}}{2}$$

în funcţie de energiile de legătură ale moleculelor A_2 şi B_2.

Experimental s-a dovedit că valoarea găsită, adică E_{A-B} este mai mare pentru energia de legătură. Abaterea de aditivitate (ΔAB) duce la concluzia că electronii care participă la formarea unei legături covalente (simple) între doi atomi diferiţi A-B nu sunt repartizaţi în mod egal între aceştia, atomul cu electronegativitate mai mare atrăgând în măsură mai mare electronii de legătură, comparativ cu partenerul său. În consecinţă, în moleculă se produce o separare parţială de sarcini electrice, atomul cu electronegativitate mai mare dobândind o sarcină negativă (δ-) iar partenerul său o sarcină pozitivă (δ+).

Legătura chimică A-B poate fi descrisă ca o structură de rezonanţă între forma covalentă extremă şi forma ionică extremă, iar ΔAB măsoară energia de rezonanţă a stării reale a moleculei nesimetrice A-B.

În scopul caracterizării electronegativităţii elementelor, Pauling a propus utilizarea coeficienţilor de electronegativitate, numere relative notate cu X, raportate la X_F=4 luat ca standard. Coeficientul de electronegativitate X_B al unui element B legat chimic de un element A, se calculează conform relaţiei:

$$\left|X_A - X_B\right| = 0{,}208\sqrt{\left|\Delta AB\right|}$$

unde X_A este coeficientul de electronegativitate cunoscut al atomului partener din compus iar ΔAB este energia de rezonanţă a stării reale a moleculei nesimetrice A-B, care se poate măsura experimental.

Scara electronegativităţii lui Pauling cuprinde valori între 0,7 pentru cesiu (cel mai electropozitiv element) şi 4 pentru fluor (cel mai electronegativ element) atribuite astfel: X~1 pentru metale alcaline şi alcalino-pământoase, 1<X<2,2 pentru metale tranziţionale, 1,5<X<2,5 pentru metale de tip p, metalele din grupele 11 şi 12, 1,1<X<1,2 pentru lantanide şi actinide, 1,5<X<2,2 pentru semimetale, 2,2<X<4 pentru nemetale.

H 2,2	Electronegativitatea elementelor - scara Pauling															He
Li 1,0	Be 1,6											B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	Ne
Na 0,9	Mg 1,3											Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,1	Ar
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,4	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,7	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,9	Cu 2,0	Zn 1,7	Ga 1,8	Ge 2,0	As 2,2	Se 2,5	Br 2,9	Kr
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,3	Nb 1,6	Mo 2,1	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,3	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,8	Sn 1,9	Sb 2,1	Te 2,2	I 2,7	Xe
Cs 0,7	Ba 0,9	La 1,1	Hf 1,3	Ta 1,5	W 2,4	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,3	Au 2,5	Hg 2,0	Tl 2,0	Pb 1,9	Bi 2,0	Po 2,0	At 2,2	Rn

Electronegativitatea unui atom într-o moleculă este determinată de: atomul (atomii) din moleculă, numărul de oxidare (electronegativitatea creşte cu N.O. al atomului), numărul de coordinaţie (electronegativitatea scade cu creşterea N.C. în cazul în care atomul funcţionează ca acceptor de electroni), tipul de hibridizare, etc.

Calcularea procentului de caracter ionic al unei covalenţe polare se poate face în funcţie de coeficienţii de electronegativitate conform relaţiei lui Pauling:

$$I = 16(X_A - X_B) + 3{,}5(X_A - X_B)^2$$

În tabel sunt prezentate valorile procentului de caracter ionic (I%) al unei legături A–B în funcţie de diferenţa coeficienţilor de electronegativitate X_A şi X_B ai atomilor legaţi:

X_A-X_B	I %	X_A-X_B	I %	X_A-X_B	I %
0,1	0,5	1,2	30	2,4	76
0,2	1	1,4	39	2,6	82
0,4	4	1,6	47	2,8	86
0,6	9	1,8	55	3	89
0,8	15	2	63	3,1	91
1	22	2,2	70	3,2	92

Valorii maxime a diferenţei de electronegativitate X_F-X_{Cs}=3,3 îi corespunde un procent de caracter ionic I≈93%, reiese că nu există legătură pur ionică, orice legătură ionică are un anumit procent de caracter covalent. În concluzie, nu există combinaţii ionice pure, dar nici covalente pure, există numai covalenţă polară. Practic se consideră că o combinaţie AB este ionică dacă X_A–X_B>1,7. În compuşii AB cu X_A–X_B=1,7, legătura este la limita între electrovalenţă şi covalenţă, deci aceştia au 50% caracter ionic.

În moleculele heteroatomice de tip AB, când X_A–X_B=0 legătura este covalentă ideală, realizată între atomi identici (H_2, F_2, O_2, N_2, etc.). Legătura

este covalentă când X_A-X_B<0,5, covalent-ionică când 1< X_A-X_B <1,5 şi ionic-covalentă (săruri) când 1,5<X_A-X_B< 2.

Metoda lui Mülliken (1934) - electronegativitatea = funcţie de afinitatea pentru electron (AE) şi energia primară de ionizare (I) a atomului respectiv implicat într-o legătură chimică, conform relaţiei:

$$X_M = \frac{I - A}{2}$$

În scările Pauling şi Mülliken există concordanţă satisfăcătoare între valorile coeficienţilor de electronegativitate.

Metoda Allred-Rochow (1958) - electronegativitatea = forţa de atracţie F dintre nucleul unui atom şi un electron aflat la distanţa legăturii covalente r:

$$F = \frac{e^2 Z_{ef}}{r^2}$$

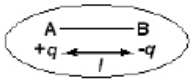
unde e - sarcina electronului, Z_{ef} - sarcina nucleară efectivă (sarcina nucleară modificată prin ecranarea produsă de electronii de pe nivelele interioare ale atomului).

I	II											III	IV	V	VI	VII
H 2,20																
Li 0,97	Be 1,47											B 2,01	C 2,50	N 3,07	O 3,50	F 4,10
Na 1.01	Mg 1,23											Al 1,47	Si 1,74	P 2,06	S 2,44	Cl 2,83
IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII	VIII	VIII	IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB
K 0,91	Ca 1,04	Sc 1,20	Ti 1,32	V 1,45	Cr 1,56	Mn 1,60	Fe 1,64	Co 1,70	Ni 1,75	Cu 1,75	Zn 1,66	Ga 1,82	Ge 2,02	As 2,20	Se 2,48	Br 2,74
Rb 0,89	Sr 0,99	Y 1,11	Zr 1,22	Nb 1,23	Mo 1,30	Tc 1,36	Ru 1,42	Rh 1,45	Pd 1,35	Ag 1,42	Cd 1,46	In 1,49	Sn 1,72	Sb 1,82	Te 2,01	I 2,21
Cs 0,86	Ba 0,97	*	Hf 1,23	Ta 1,33	W 1,40	Re 1,46	Os 1,52	Ir 1,55	Pt 1,44	Au 1,42	Hg 1,44	Tl 1,44	Pb 1,55	Bi 1,67	Po 1,76	At 1,96
Fr 0,86	Ra 0,97	**														

Electronegativitatea elementelor – scara Allred – Rochow

Există concordanţă satisfăcătoare între valorile coeficienţilor de electronegativitate în scările Pauling şi Allred-Rochow, totuşi este un inconvenient legat de valoarea razei covalente care nu este aceeaşi în toate combinaţiile unui element.

4. Momentul de dipol. În moleculele heteronucleare în care electronegativitatea atomilor e diferită, caracterul parţial ionic al legăturii (polaritatea) determină apariţia unui moment de dipol (μ) care poate fi măsurat experimental şi calculat conform relaţiei: μ=δ·e·d, exprimat în Debye (D) (δ – sarcina parţială, formală a atomilor, e – sarcina electronului, d – lungimea covalenţei):



$$\mu = q \cdot l$$

q = sarcina formală a atomilor, l = distanţa dintre atomii legaţi covalent (lungimea legăturii).

Momentele de dipol ale legăturilor dintre atomi şi momentul de dipol al moleculei în ansamblu oferă informaţii cu privire la structura moleculei (geometria moleculei, gradul de ionicitate al legăturilor) şi, implicit, la proprietăţile ei. Valoarea momentului de dipol al unei molecule este determinată de diferenţa de electronegativitate a elementelor constituente; calculul momentului de dipol al unei molecule se face prin însumarea vectorială a momentelor de dipol ale tuturor legăturilor din moleculă:

- dacă μ_1 si μ_2 sunt momentele de dipol a două covalenţe polare dintr-o moleculă, cu un unghi θ între ele, momentul de dipol total al moleculei va fi dat de relaţia:

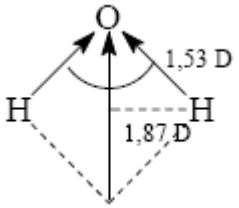
$$\mu_{total} = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos\theta}$$

în cazul în care $\mu_1=\mu_2$ relaţia se simplifică:

$$\mu_{total} = 2\mu\cos\frac{\theta}{2}$$

Exemplu - momentul dipolar al moleculei de H_2O este μ=1,87D, unghiul de valenţă O–H=104,5°, construcţia geometrică arată că momentul dipolar global este egal cu de două ori proiecţia momentului dipolar al unei legături O-H pe bisectoarea unghiului de valenţă:

$$\mu_{OH} = \frac{1,87}{2\cos\frac{104,5}{2}} = 1,53D$$



Procentul de caracter ionic al unei legături este raportul între momentul dipolar determinat experimental μ_{exp} şi μ_{ionic} adică dipol-momentul pe care l-ar avea asociaţia aceloraşi atomi dacă ei ar fi ioni de sarcină +e şi -e ($4,8.10^{-10}$u.e.s.) şi s-ar afla unul de altul la o distantă d egală cu distanţa interatomică (exprimată în cm), determinată experimental în molecula considerată.

În tabelul următor sunt indicate valori ale momentelor de dipol pentru câteva legături simple şi procentele lor de ionicitate:

Legături	μ, D	d, Å	% ionicitate
H-F	1,92	0,92	44
H-Cl	1,08	1,27	18
H-Br	0,78	1,41	12
H-I	0,38	1,61	5
H-O	1,53	0,96	33
C-O	0,7	1,43	10
C-H	0,4	1,09	8
C-N	0,2	1,47	3
Li-F	6,32	1,43	92
Li-Cl	7,13	2,02	74

Li-Br	7,27	2,19	69
Li-I	6,25	2,41	54
Na-F	8,16	1,99	85
Na-Cl	9	2,51	75
K-Cl	10,27	2,81	76
Rb-Cl	10,52	2,94	75
Cs-Cl	10,39	3,13	69

Cunoaşterea momentelor de dipol ale moleculelor şi legăturilor permite cunoaşterea structurii moleculelor (forma moleculei, tipul de hibridizare, prezenţa în molecula respectivă a perechilor de electroni neparticipanţi, etc.):

- molecula N_2O nu are structură simetrică N=O=N, ci asimetrică N≡N→O↔N=N=O, confirmată de existenţa momentului de dipol μ=0,17D,
- molecula de SO_2 se deosebeşte ca structură de molecula de CO_2, fapt confirmat de existenţa momentului de dipol numai pentru SO_2 (μ=1,6D), care are structură unghiulară asimetrică în timp ce CO_2 are structură liniară simetrică (μ=0D),
- moleculele heteronucleare cu structuri simetrice (CH_4, CCl_4, CS_2) au momentul de dipol nul (μ=0D), deci sunt considerate nepolare (momentele de dipol ale legăturilor sunt egale în valoare absolută dar se anulează la compunerea vectorială, vectorii având sensuri opuse),
- deşi este formată din acelaşi tip de atomi, molecula de ozon, O_3 este moleculă polară (μ=0,49D) din cauza structurii unghiulare (hibridizarea sp^2 cu o pereche de electroni neparticipanţi a atomului de O central),
- comparând valorile dipol-momentelor pentru moleculele de NF_3 (μ=0,2D) şi BF_3 (μ=0D) se ajunge la concluzia că NF_3 are structură de piramidă trigonală, ca urmare a hibridizării atomului de N sp^3 cu o pereche de

electroni neparticipanţi în timp ce molecula de BF_3 are o geometrie triunghiular-planară, ca urmare a hibridizării sp^2 a atomului de B,

• în moleculele nepolare, sub acţiunea unui câmp electric extern, sarcina electrică se poate deplasa instantaneu pentru scurt timp spre unul din atomi, determinând apariţia unui dipol moment indus (moment de dipol indus), care dispare la anularea acţiunii câmpului extern.

Proprietăţile legăturii covalente. Legătura covalentă este:

• rigidă – atomii legaţi ocupă poziţii fixe în moleculă,

• orientată în spaţiu – distanţele dintre atomii legaţi şi unghiurile dintre legături determină geometria moleculei,

• saturată – un atom formează un număr limitat de covalenţe, permis de configuraţia electronică a stratului de valenţă,

• puternică,

• polarizată – parţial ionică.

Proprietăţile substanţelor covalente. Legat de compuşii cu caracter covalent se poate spune că:

• mulţi sunt gaze sau lichide uşor volatile; solidele cristaline (diamantul) sunt dure,

• în general au puncte de topire şi de fierbere mai mici decât ale substanţelor ionice (excepţie – diamantul, grafitul),

• compuşii covalenţi cu caracter polar sunt solubili în solvenţi polari, compuşii covalenţi cu caracter nepolar sunt solubili în solvenţi nepolari,

• în stare solidă şi în topitură majoritatea sunt izolatori electrici - dielectrici (excepţie grafitul),

• au proprietăţi optice diferite în cele trei stări de agregare.

8.3 Legătura metalică

Un număr destul de mare de elemente prezintă proprietăţi specifice, ca: opacitate, luciu metalic, conductibilitate electrică şi termică mare, efect fotoelectric, plasticitate, ductilitate, rezistenţă la solicitări mecanice, insolubilitate în solvenţi obişnuiţi etc, proprietăţi care sunt atribuite unor interacţii puternice între atomi. Luând în considerare faptul că aceste elemente cristalizează în structuri compacte, cubică sau hexagonal compactă (cifră de coordinaţie 12) sau cubică centrată intern (cifră de coordinaţie 8) se presupune că în reţelele acestor elemente apar acelaşi tip de legături, şi anume legături metalice.

Caracterul metalic se explică prin marea mobilitate a electronilor periferici printre nucleele atomice şi a fost interpretat diferit în concordanţă cu diversele teorii ale legăturii chimice (vezi capitolul 7).

8.4 Interacţiuni intermoleculare

Între moleculele substanţelor acţionează interacţiuni slabe, de natură fizică (interacţiuni fizice); ele influenţează proprietăţile fizice ale substanţelor moleculare şi sunt modificate prin dizolvare sau schimbarea stării de agregare. Interacţiuni intermoleculare sunt: legătura de hidrogen şi forţele van der Waals.

Legături de hidrogen. S-a observat că hidrurile elementelor din perioada a 2-a (HF, H_2O, NH_3) au puncte de fierbere cu mult mai mari decât hidrurile elementelor din perioada a 3-a, vecine lor în sistemul periodic. S-au observat „anomalii” şi pentru alte proprietăţi fizice (punct de topire, densitate, căldură de vaporizare, etc.) ale acestor substanţe anorganice, precum şi în cazul unor substanţe organice care conţin în molecule grupe -OH, -COOH şi -NH_2. Aceste anomalii au condus la ideea că aceste

molecule sunt unite între ele prin interacţiuni slabe în asociaţii moleculare de tipul $(HF)_n$, $(H_2O)_n$, $(NH_3)_n$.

Condiţiile formării legăturii de hidrogen sunt:

- atomul de hidrogen trebuie să fie legat de un atom X puternic electronegativ (F, O, N, mai rar Cl, Br, S, P),
- atomul de hidrogen trebuie să interacţioneze cu o pereche de electroni neparticipanţi ai unui atom Y puternic electronegativ şi cu volum mic:

X–H....Y

- cel mai des întâlnite legături de hidrogen sunt:

N–H....N	O–H....N	F–H....N
N–H....O	O–H....O	F–H....O
N–H....F	O–H....F	F–H....F

când atomul de hidrogen este legat printr-o legătură covalentă de un atom electronegativ (X–H) şi printr-o legătură de hidrogen de celălalt atom electronegativ (H...Y):

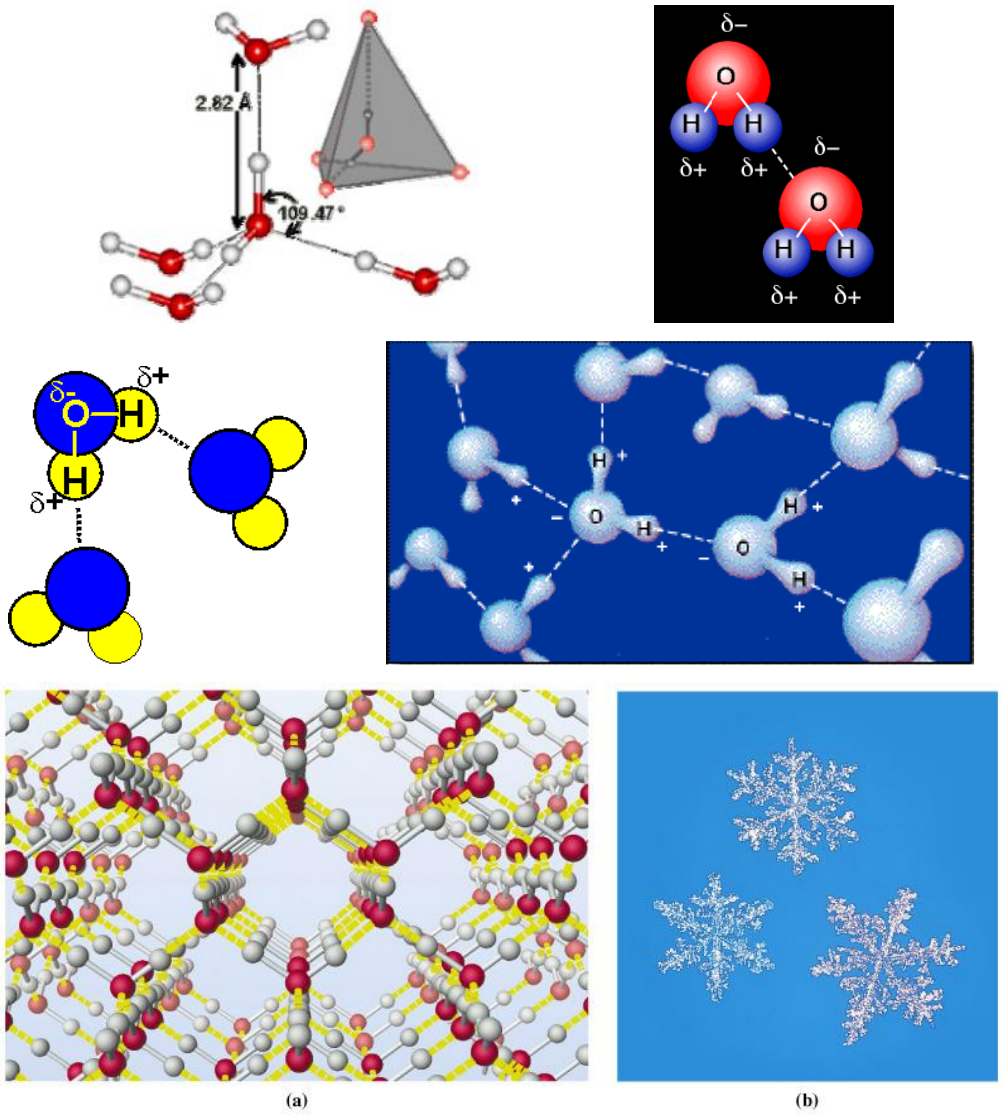
$X^{\delta-}–H^{\delta+}....Y^{\delta-}$

Caracteristicile legăturii de hidrogen sunt:

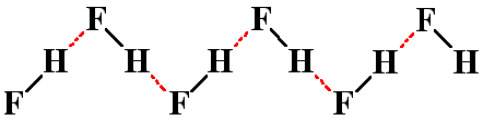
- este de natură electrostatică,
- este mai slabă decât legătura covalentă şi mai puternică decât legătura van der Waals, având o energie de legătură de 2-60 kJ/mol (se desfac la creşterea temperaturii, la scăderea presiunii sau la diluarea cu solvenţi),
- este mai lungă decât legătura covalentă şi mai scurtă decât legătura van der Waals (2,3–3Å).

Sunt două tipuri de legături de hidrogen:

- Legături de hidrogen intermoleculare - se realizează între molecule dând naştere la asociaţii moleculare, precum: $(H_2O)_n$, $(HF)_n$



Legături de hidrogen în apa lichidă (a) şi gheaţă (b)



Legături de hidrogen între molecule de HF

• Legături de hidrogen intramoleculare - se realizează între atomii unei molecule (grupări funcţionale diferite), precum aldehida salicilică.

Legăturile de hidrogen influenţează proprietăţile substanţelor:

• punctele de fierbere (p_f):

• apa, H_2O, care realizează legături de hidrogen atât în stare solidă, cât şi în stare lichidă, are p_f =100ºC, mult mai mare comparativ cu hidruri asemănătoare: H_2S, cu p_f=-60ºC,

• acidul fluorhidric, HF, care realizează legături de hidrogen intermoleculare, are p_f=20ºC, mult mai mare comparativ cu compuşi asemănători: acidul clorhidric, HCl cu p_f=-85ºC,

• densitatea: Apa lichidă are densitate mai mare decât apa în fază solidă (gheaţa) datorită numărului mai mic de legături de hidrogen realizate de moleculele de apă în apa lichidă comparativ cu gheaţa (în apa lichidă la 25ºC, aproape 80% din atomii de hidrogen sunt implicaţi în legături de hidrogen în timp ce în gheaţă 100% din atomii de oxigen ai moleculelor de apă sunt implicaţi în legături de hidrogen).

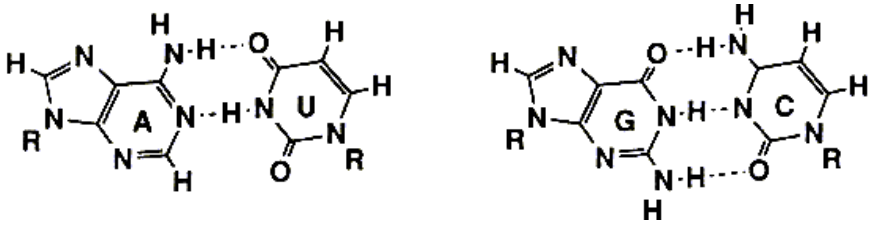
Gheaţa are o structură rigidă, deschisă, hexagonală, afânată, fiecare moleculă de apă fiind înconjurată de alte patru molecule de apă, într–un aranjament tetraedric. Astfel, fiecare atom de hidrogen al moleculei centrale de apă formează o legătură covalentă cu atomul de oxigen al moleculei centrale de apă şi o legătură de hidrogen cu o pereche de electroni neparticipanţi ai unei molecule de apă vecine, având deci numărul de coordinaţie 2. Atomul de oxigen al moleculei centrale de apă formează două legături covalente cu cei doi atomi de hidrogen ai moleculei centrale de apă, dar şi două legături de hidrogen, prin cele două perechi de electroni

neparticipanţi, cu două molecule de apă vecine, având deci numărul de coordinaţie 4.

În apa lichidă sunt asociaţii moleculare care cuprind două până la şase molecule, cu structuri tetraedrice, structuri similare cuarţului şi structuri tip colivie.

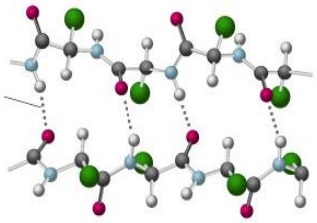
- solubilitatea: S-a observat solubilitatea în apă a unor compuşi organici care conţin grupe -OH, -COOH, =C=O, $-NH_2$, în asociaţii moleculare de tipul: $(HF)_n$, $(H_2O)_n$, $(CH_3OH)_n$. Legăturile de hidrogen se rup la creşterea temperaturii, la scăderea presiunii sau la adaosul de solvenţi nepolari. Legăturile de hidrogen participă la construcţia structurilor moleculare (proteine, acizi nucleici) şi reţelelor cristaline ale multor substanţe: gheaţă, $NaHCO_3$, KH_2PO_4, H_3BO_3, $Al(OH)_3$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ şi alţi cristalohidraţi.

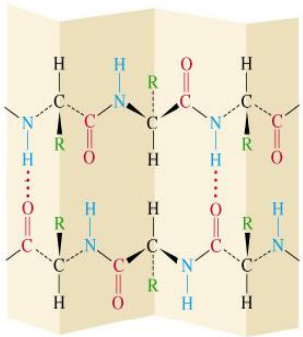
În cadrul acizilor nucleici, s-a observat că între adenină şi timină, respectiv adenină şi uracil există două legături de hidrogen iar între citozină şi guanină există trei punţi de hidrogen.



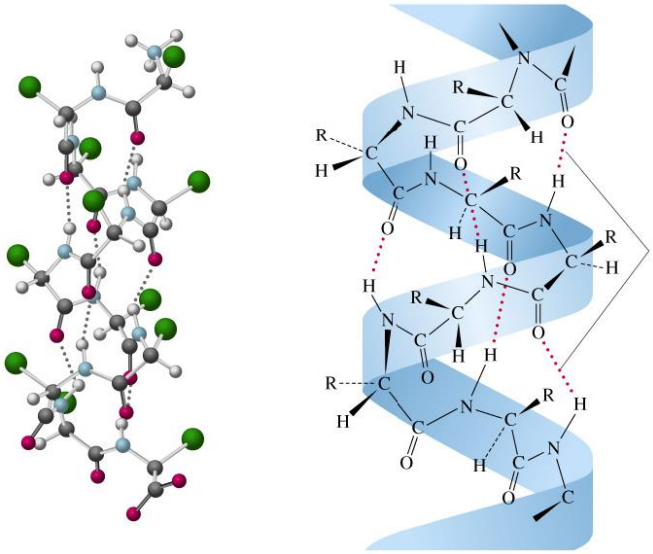
Structura primară a proteinelor:

legături de hidrogen intermoleculare

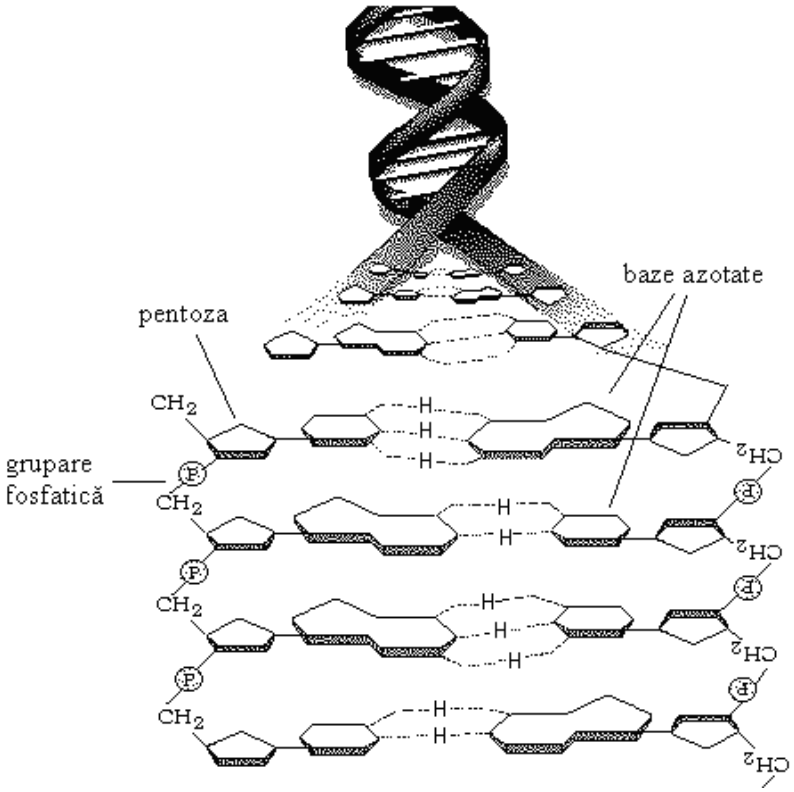




Structura secundară a proteinelor:



Structura acizilor nucleici:



Aspectele energetice şi stereochimia legăturilor de hidrogen intervin în diverse domenii: cataliză, recunoaştere moleculară, sinteza de noi substanţe.

Legături prin forţe van der Waals. Există forţe intermoleculare slabe care se manifestă în funcţie de proprietăţile moleculelor: polaritatea moleculelor (μ - momentul de dipol), polarizabilitatea (α). Ele se manifestă uniform în jurul moleculelor, nu sunt dirijate în spaţiu, nu sunt saturate şi acţionează la distanţe foarte mici.

Aceste forţe influenţează unele proprietăţi fizice ale substanţelor: tensiunea superficială, temperatura de fierbere, căldura de evaporare, lichefierea şi cristalizarea, etc. şi intervin în formarea unor compuşi de tip special: complecşi moleculari (soluţii ale iodului în solvenţi organici), compuşi de incluziune (clatraţi).

Spre deosebire de covalenţe, legăturile care se stabilesc între moleculele substanţelor în diferite stări de agregare sunt deosebit de slabe. Ele sunt puse în evidenţă prin următoarele fenomene:

- abaterile gazelor reale de la legile gazelor ideale – van der Waals a presupus existenţa unor forţe atractive între moleculele gazelor (în ecuaţia de stare a gazelor reale:

$$(p + \frac{a}{V^2})(V - b) = nRT$$

sunt indicate prin corecţia $\frac{a}{V^2}$), care acţionează în acelaşi sens cu presiunea apropiind moleculele între ele,

- efectul Joule-Thomson – destinderea unui gaz puternic comprimat prin curgerea lui printr-un orificiu îngust provoacă în majoritatea cazurilor o răcire a gazului (se cere un consum de energie pentru învingerea forţelor atractive dintre molecule),

- lichefierea şi solidificarea gazelor inclusiv a celor rare (He sau Ne) incapabile de a forma legături de valenţă normale.

Aceste forţe atractive dintre molecule sunt cunoscute sub numele de forţe van der Waals. Ele se reduc tot la forţe electrostatice dar acestea nu se manifestă între sarcini electrice separate şi opuse ale ionilor, ci între dipoli electrici, fie că aceşti dipoli preexistă în moleculă, fie că iau naştere prin inducţia mutuală dintre molecule.

Forţele van der Waals posedă două caracteristici principale:

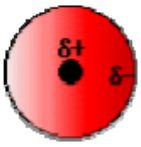
- sunt forţe slabe în comparaţie cu covalenţele deoarece variază invers proporţional cu puterea a şaptea a distanţei dintre molecule,

- în cele mai multe cazuri sunt aditive şi nu pot fi „saturate" deoarece ca şi forţele electrostatice se manifestă uniform în jurul moleculelor, acţionând însă pe distanţe foarte mici.

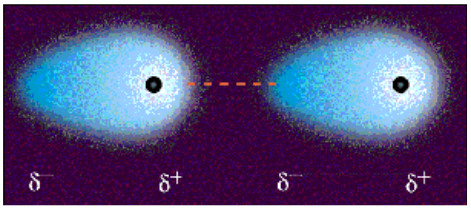
Interacţiunile atractive van der Waals sunt de trei tipuri, puţin deosebite între ele: interacţiuni de dispersie (London), interacţiuni de orientare (Keesom) şi interacţiuni de inducţie (Debye).

Forţele van der Waals de dispersie acţionează între toate tipurile de molecule, la moleculele nepolare fiind singurul tip de forţe atractive dintre molecule (H_2, Cl_2, He, Ne).

Ne



Xe



Natura acestor forţe a fost elucidată în baza teoriei mecanicii cuantice, fiind cunoscute şi sub denumirea de forţe de dispersie deoarece sunt condiţionate de polarizabilitatea moleculei.

Forţele dispersive iau naştere chiar şi în moleculele perfect simetrice deoarece molecula poate fi considerată un oscilator armonic, nucleul putând vibra în contratimp cu electronii. În acest caz apare un dipol temporar care poate da naştere unui moment dipolar indus într-o moleculă vecină, ambele momente atrăgându-se. S-a demonstrat că energia medie de interacţiune a celor două momente este diferită de zero, cu toate că valoarea medie a dipolului inductor şi indus este zero şi satisface relaţia:

$$E_d = -\frac{3\alpha_1\alpha_2}{2r^6} \cdot \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}$$

unde α_1 , α_2 – coeficienţi de polarizabilitate, I_1, I_2 – energii de ionizare. Această relaţie este valabilă pentru molecule diferite cu α şi I diferit, pentru molecule identice fiind valabilă relaţia:

$$E_d = -\frac{3\alpha^2 I}{4r^6}$$

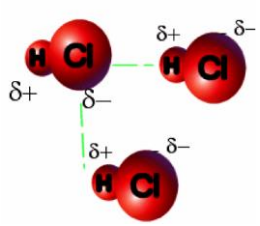
Datorită faptului că energia variază cu r^{-6}, forţele vor varia cu r^{-7}, conform relaţiei:

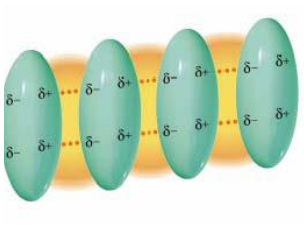
$$F_d = -\frac{3\alpha^2 I}{4r^7}$$

ceea ce arată că sunt forţe cu bătaie mult mai scurtă decât forţele de tip ion-ion, acţionând la distanţe de două – trei diametre moleculare.

Forţele dispersive sunt forţe atractive şi interacţiunea se manifestă numai la moleculele din imediata vecinătate. Acţiunea lor se menţine şi la 0K deoarece vibraţiile nucleelor şi învelişurilor de electroni se păstrează şi la această temperatură. Atracţiile dintre moleculele nepolare în comparaţie cu cele dintre moleculele polare sunt mai slabe deoarece la acestea intervin numai forţele dispersive.

Forţele de orientare apar între moleculele polare, fiind forţe atractive de tip dipol–dipol. În acest caz, dipolii tind să se orienteze paralel cu momentele coliniare, orientare ce este deranjată în permanenţă de agitaţia termică în aşa fel încât se stabileşte o distribuţie statistică.





În cazul a doi dipoli diferiţi, energia potenţială variază direct proporţional cu pătratele momentelor de dipol a celor două substanţe şi invers proporţional cu puterea a şasea a distanţelor dintre molecule:

$$E_0 = -\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3KTr^6}$$

μ_1, μ_2 - momentele de dipol ale celor două molecule, K - constanta lui Boltzman ($K = \frac{R}{N}$), T - temperatura absolută, r - distanţa dintre molecule.

Forţele de orientare variază invers proporţional cu puterea a şaptea a razei:

$$F_0 = -\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3KTr^7}$$

În cazul dipolilor identici, relaţiile pentru energia potenţială şi forţa de orientare devin:

$$E_0 = -\frac{2\mu^4}{3KTr^6}$$

$$F_0 = -\frac{2\mu^4}{3KTr^7}$$

Forţele de inducţie acţionează între molecule polare şi nepolare, uneori suprapunându-se peste cele de orientare. Moleculele nepolare pot dobândi un moment indus, sub acţiunea câmpului electric al moleculelor polare, momente ce sunt de acelaşi semn şi se atrag. În cazul unei singure substanţe polare, câmpul electric al dipolilor provoacă o accentuare a separării sarcinilor în dipolii identici vecini. Forţele van der Waals de inducţie sunt independente de temperatură şi variază direct proporţional cu polarizabilitatea şi cu pătratul momentului dipolar şi invers proporţional cu puterea a şaptea a distanţei:

$$E_i = -\frac{2\alpha\mu^2}{r^6}$$

$$F_i = -\frac{2\alpha\mu^2}{r^7}$$

Între moleculele polare acţionează concomitent cele trei tipuri de forţe van der Waals şi în consecinţă, energia şi forţele de atracţie dintre molecule vor fi:

$$E_{vW} = E_0 + E_i + E_d$$

$$F_{vW} = -(\frac{2\mu^4}{3KT} + 2\alpha\mu^2 + \frac{3\alpha^2 I}{4}) \cdot \frac{1}{r^7} = -\frac{A}{r^7}$$

Între moleculele nepolare acţionează numai forţele de dispersie şi ca urmare substanţele nepolare vor avea cele mai scăzute temperaturi de topire şi fierbere, cele mai scăzute călduri de topire şi vaporizare în comparaţie cu substanţele polare cu masă moleculară comparabilă.

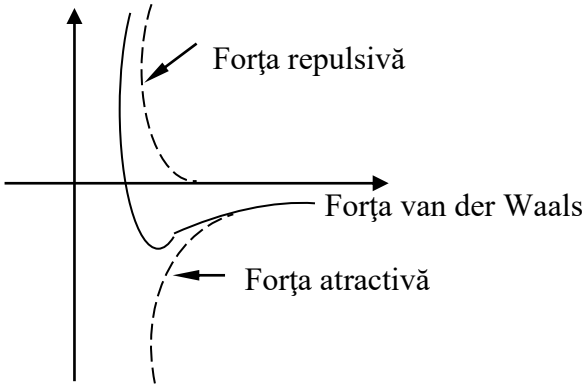
Forţele van der Waals diferă de forţele coulombiene prin faptul că sunt cu bătaie scurtă, acţiunea lor manifestându-se pe distanţe mici. Ponderea forţelor van der Waals depinde de polarizabilitatea (α) şi polaritatea (μ) moleculelor. Astfel, între moleculele mici şi puternic polare

vor acţiona predominant forţele de orientare iar între molecule mari sau nepolare, la care predomină polarizabilitatea, vor acţiona forţele dispersive.

Prin existenţa forţelor van der Waals se explică creşterea temperaturilor de topire şi fierbere de sus în jos, în grupele din sistemul periodic conţinând nemetale (grupele VIA, VIIA, VIIIA). În cazul seriilor de combinaţii moleculare omoloage se remarcă o creştere a acestor constante odată cu masa lor moleculară. Datorită forţelor atractive van der Waals, moleculele tind să se apropie foarte mult, apropiere care face să intervină repulsii între învelişurile de electroni, repulsii ce dau naştere la forţe van der Waals repulsive, ce echilibrează forţele atractive, punând capăt apropierii. Forţele repulsive variază şi mai repede cu distanţa astfel că dispar complet la distanţe mari, în timp ce la distanţe mici predomină, variind invers proporţional cu r^n, unde n=9÷12 în majoritatea cazurilor. Deci, în expresia energiei van der Waals trebuie introdus şi termenul repulsiv:

$$E_{vW} = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^n}$$

Constanta B depinde de natura substanţei şi are valoare mai mică decât constanta A. În figura următoare se reprezintă forţele repulsive prin curba punctată (superioară) iar cele atractive prin curba inferioară, curba continuă fiind rezultanta lor.



Rezultanta prezintă un minim la o distanţă de echilibru r_{vW} când forţele atractive egalează forţele repulsive, distanţă care este o măsură a sumei razelor van der Waals ale celor două molecule

Forţele repulsive se manifestă în cazul comprimării gazelor. În starea solidă a substanţelor moleculare, forţele repulsive echilibrează forţele atractive în aşa fel încât moleculele se plasează la o anumită distanţă intermoleculară de echilibru. Jumătatea acestei distanţe intermoleculare din reţelele cristaline moleculare se numeşte rază van der Waals. Raza van der Waals este mai mare decât raza covalentă a unui atom, fiind aproximativ egală cu raza anionului său.

Forţele van der Waals imprimă substanţelor moleculare proprietăţi caracteristice datorită tăriei lor. Astfel, substanţele moleculare cu masă moleculară mare şi polarizabilitate mare sunt fie lichide (Br_2, $SnCl_4$, CCl_4, CS_2), fie solide (S_8, P_4, $C_{10}H_8$), cu reţele având simetrie scăzută în timp ce substanţele moleculare cu masă moleculară mai mică şi puţin deformabile sunt gaze (gaze rare, H_2, O_2, N_2, Cl_2, CO_2, H_2S, NH_3, CH_4). Forţele van der Waals fiind slabe, imprimă substanţelor volatilitate ridicată, duritate mică, proprietăţi neconductoare în toate stările de agregare, transparenţă, clivajul unor reţele moleculare.

Tip de interacţiuni	Energie, kJ/mol	Distanţa între molecule (sau ioni)	Comentarii
Ion - ion	40-500	$1/d$	Solide ionice, soluţii
Ion - dipol	15-200	$1/d^2$	Solvatarea ionilor
Dipol - dipol	8-160	$1/d^3$	Molecule polare în repaus
Dipol - dipol	2-40	$1/d^6$	Molecule polare în repaus
Dipol – dipol indus	1-10	$1/d^6$	Toate tipurile de molecule
Dipol indus – dipol indus	2-50	$1/d^6$	Toate tipurile de molecule

9. Substanţe chimice

Clasificarea substanţelor. Substanţele chimice se clasifică după puritate, structură şi proprietăţi.

1. Clasificarea substanţelor după puritate. Substanţa pură este formată din acelaşi tip de particule. Este caracterizată de valori constante, în condiţii date, ale proprietăţilor fizice (constante fizice). Exemple: oxigenul este alcătuit numai din molecule de O_2, dioxidul de azot este alcătuit din molecule de NO_2, clorura de sodiu este alcătuită din unităţi structurale compuse fiecare din câte un ion de Na^+ şi un ion de Cl^-.

Amestecul de substanţe este un sistem format din două sau mai multe substanţe care nu reacţionează între ele. Exemple: soluţia apoasă de glucoză conţine molecule de glucoză şi molecule de apă, aerul este un amestec alcătuit din molecule de azot, molecule de oxigen şi alte particule.

2. Clasificarea substanţelor după structură:

Substanţă	Particule chimice	Legătura dintre particule	Interacţii	Reţea
Salină: *NaCl*	Cationi şi anioni Na^+ şi Cl^-	ionică	Forţe de atracţie electrostatică	ionică
Metalică: *Cu*	„Cationi” şi electroni	metalică	Forţe de atracţie electrostatice	metalică
Moleculară: I_2	Molecule $I–I \Rightarrow I_2$	covalentă între atomi $\Rightarrow$ molecule	Forţe intermoleculare	moleculară
Polimeră: *Diamantul*	Atomi C	covalentă	Legături atomice	atomică

3. Clasificarea substanţelor după proprietăţi. După proprietăţi, se întâlnesc substanţe simple şi combinaţii anorganice. Substanţele simple se împart în metale, nemetale şi semimetale. Combinaţiile chimice cuprind oxizi, acizi, baze şi săruri.

Metalele au electronii de valenţă situaţi într-un orbital s (metalele din blocul s: grupele IA şi IIA), într-un orbital p (metalele din blocul p: grupele IIIA÷VIIIA), într-un orbital d (metalele tranziţionale din blocul d: grupele IB÷VIIIB), într-un orbital f (metalele de tranziţie internă: lantanidele situate în perioada a şasea şi actinidele situate în perioada a şaptea).

Nemetalele au electronii de valenţă în număr de 3÷8 şi electronul distinctiv într-un orbital p. Se găsesc în sistemul periodic al elementelor în: blocul p, grupele IIIA÷VIIIA, deasupra liniei în zig-zag (îngroşată) şi blocul s - primele două elemente ale sistemului periodic, hidrogenul H ($1s^1$) şi heliul, He ($1s^2$). Cel mai adesea hidrogenul figurează în grupa IA iar heliul în grupa VIIIA, fiind un gaz nobil.

Semimetalele: B, Si, Ge, As, Sb, Se, Te au proprietăţi mixte metalice şi nemetalice.

Metale	Semimetale	Nemetale
caracter electropozitiv	$\rightarrow \rightarrow \rightarrow$ $\leftarrow \leftarrow \leftarrow$	caracter electronegativ
formează oxizi bazici	formează oxizi amfoteri sau slab acizi	formează oxizi acizi
au conductibilitate electrică şi termică ridicată	au conductibilitate electrică şi termică moderată (sunt semiconductori)	sunt izolatori
rezistenţa lor electrică creşte cu creşterea temperaturii	rezistenţa lor electrică scade cu creşterea temperaturii	rezistenţa lor electrică nu depinde de temperatură
sunt maleabile şi ductile	sunt casante	nu sunt nici maleabile, nici ductile
compuşii lor (hidruri, halogenuri, oxizi) nu sunt volatili, au puncte de topire mari	compuşii lor (halogenuri, oxizi, hidruri) sunt volatili, au puncte de topire scăzute	compuşii lor (hidruri, halogenuri, oxizi) au puncte de topire joase

Proprietăţile chimice ale elementelor sunt determinate de:

- structura electronică şi electronegativitatea atomilor - care determină reactivitatea chimică. Cu cât este mai mare electronegativitatea unui

element, cu atât este mai accentuat caracterul său oxidant, respectiv cu atât este mai redus caracterul său reducător. În general, metalele sunt reducători iar nemetalele oxidanţi; unele nemetale (H_2, C, Si) cu electronegativitate redusă sunt utilizate frecvent ca reducători.

- structura substanţelor simple - natura şi tăria legăturilor dintre atomii substanţelor simple determină reactivitatea chimică a acestor specii şi condiţiile de reacţie.
- condiţiile de reacţie - pot favoriza o reacţie care, în absenţa acestor condiţii nu ar avea loc sau pot determina şi conduce acelaşi sistem de reactanţi în condiţii diferite la căi diferite de reacţie, conducând la formarea unor produşi de reacţie diferiţi.

Combinaţiile chimice pot fi binare, ternare sau complexe. Se cunosc diferite combinaţii binare: hidruri, halogenuri, oxizi, sulfuri, arseniuri, siliciuri, carburi, etc. Hidrurile sunt combinaţii ale elementelor cu hidrogenul, cu structură covalentă (hidruri cu nemetale mai electropozitive ca hidrogenul sau cu unele metale) sau ionică (hidruri ale metalelor puternic electropozitive). Halogenurile sunt combinaţii ale elementelor cu halogenii, covalente (cele ale nemetalelor sau cele ale unor metalele tranziţionale) sau ionice (cele ale metalelor puternic electropozitive); unele gaze rare nu formează halogenuri: He, Ne, Ar. Oxizii sunt compuşi ai elementelor cu oxigenul, de tip covalent, ionic sau intermediar. Sulfurile sunt compuşi ai elementelor cu sulful, de tip covalent, ionic sau intermediar.

Se cunosc şi combinaţii ternare, de tipul: hidrurilor, oxoacizilor, sărurilor, acizilor, bazelor. Hidroxizii $M^{n+}(OH)_n$ sunt substanţe compuse din atomi (ioni) metalici şi un număr de ioni hidroxid corespunzător valenţei metalului; exemple: NaOH – hidroxid de sodiu, $Ca(OH)_2$ – hidroxid de calciu, $Al(OH)_3$ – hidroxid de aluminiu, etc.

Oxoacizii H_nEO_m sunt substanţe compuse din atomul unui nemetal sau metal la stare de oxidare superioară, atomi de oxigen şi unul sau mai mulţi atomi de hidrogen ionizabili; exemple: HNO_3 – acid azotic, H_2SO_4 – acid sulfuric, H_3PO_4 – acid fosforic, etc.

Sărurile $M^{n+}{}_m(A)^{m-}{}_n$ sunt substanţe care în soluţie apoasă sau în topitură pun în libertate ioni de metal şi de radical acid; rezultă în urma reacţiilor de neutralizare (acid + bază); exemple: NaCl – clorură de sodiu, KNO_3 – azotat de potasiu, $CaSO_4$ – sulfat de calciu, $AlPO_4$ – fosfat de aluminiu, etc.

Acidul este substanţă (molecule sau ioni), care în interacţiunea cu o bază (adesea o moleculă de apă) cedează ioni de hidrogen (protoni) – donor de protoni; exemple: H_2O, HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, CH_3COOH, H_3O^+, NH_4^+, HSO_4^-, HPO_4^{2-} etc. Baza este substanţă (moleculă sau ioni), care în interacţiunea cu un acid (adesea o moleculă de apă) acceptă ioni de hidrogen (protoni) – acceptor de protoni**;** exemple: H_2O, NH_3, HO^-, SO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$, CH_3COO^-, $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$, etc.

Substanţele amfotere sunt specii chimice care, în funcţie de partenerul de reacţie, reacţionează ca acizi sau ca baze. Aceste substanţe, amfoliţii, se comportă ca acizi faţă de baze, respectivi ca baze faţă de acizi: H_2O, HSO_4^-, $H_2PO_4^{2-}$, HPO_4^-, $Be(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Cr(OH)_3$, etc.

Combinaţiile complexe $[ML_{NC}]$ sunt combinaţii de ordin superior alcătuite dintr-un generator de complex care este atomul (ionul) central (de obicei metal = M) şi un număr (de obicei egal cu numărul de coordinaţie = N.C.) de specii chimice donoare de electroni (atomi, ioni, molecule), adică liganzi (L); exemple: $K_3[Fe(CN)_6]$ – hexacianoferat (III) de potasiu, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ – sulfat de tetraaminocupru (II), etc.

Nomenclatura compuşilor anorganici

Compuşi ionici simpli. Formule chimice. Cationul, elementul cu caracter electropozitiv cel mai accentuat se scrie întotdeauna primul, apoi se scrie anionul. Pentru compuşii cu mai mulţi cationi şi/sau anioni, aceştia se scriu în ordine alfabetică, evident mai întâi cationii urmaţi de anioni, excepţie - protonul, H^+, el fiind scris ultimul în grupul de cationi. Exemple:

NaCl	
AlF_3	
$RbHF_2$	

Succesiunea atomilor în ioni şi molecule poliatomice. În general, în ionii poliatomici şi moleculele neutre se scrie primul atomul central, urmat de ceilalţi atomi sau grupuri de atomi în ordine alfabetică. Excepţii:

- acizii - în formulele lor, atomii de hidrogen sunt scrişi primii,
- speciile liniare - simbolurile chimice sunt scrise în ordinea care redă structura speciei (ordinea în care se leagă atomii). Exemple:

OH^-	
SO_4^{2-}	
CO_2	
PCl_3O	
HNO_3	
-SCN	
-NCS	
HOCN	
HONC	

Compuşii coordinativi (complecşi metalici) sunt combinaţii de ordin superior alcătuite dintr-un generator de complex M (ion sau atom central) şi un număr (în cazurile simple numit număr de coordinaţie) de liganzi L (specii chimice donoare de electroni, care pot fi atomi, ioni sau molecule). Au formula generală: $[ML_n]$. „Complexul” se scrie între paranteze drepte, indiferent dacă are sau nu sarcină electrică. Pentru „complecşii” cu sarcini

electrice se scrie întotdeauna mai întâi cationul şi apoi anionul, indiferent dacă ionul „complex” este cation sau anion. În „complex” se scrie primul generatorul de complex, urmat de liganzii anionici în ordine alfabetică şi apoi de liganzii neutri tot în ordine alfabetică, după primul simbol din formulele acestora. Pot fi introduse ca prefixe simbolurile ce indică aranjamentul spaţial al liganzilor (cis-, trans-).

Denumiri chimice. Specii homopoliatomice. Pentru moleculele neutre se indică numărul atomilor, prin prefixe, prin numeralul grecesc corespunzător; se foloseşte prefixul „catena” pentru lanţuri şi prefixul „ciclo” pentru cicluri. Pentru cationi se menţionează termenul „ion” sau „cation” urmat de numele speciei neutre şi specificarea între paranteze rotunde a sarcinii (în cifre arabe) sau a numărului de oxidare (în cifre romane). Pentru anioni se menţionează termenul „ion” sau „anion” urmat de rădăcina numelui speciei neutre cu terminaţia „ură” sau „id” (în cazul anionilor derivaţi de la oxigen). Exemple:

Formula	Denumirea sistematică	Denumirea tradiţională
O_2	Dioxigen	Oxigen
O_3	Catena-trioxigen	Ozon
S_8	Ciclo-octasulf	Sulf
P_4	Tetrafosfor	Fosfor alb
Hg_2^{2+}	Dimercur(2+)	Mercuros
O_2^-	Dioxid (1-)	Hiperoxid sau superoxid
O_2^{2-}	Dioxid (2-)	Peroxid
O_2^+	Dioxigen (1+)	Dioxigenil
C_2^{2-}	Dicarbură (2-)	Acetilură
N^{3-}	Trinitrură (-1)	Azidă
I^{3-}	Triiodură (-1)	Triiodură

Specii heteroatomice. În cazul cationilor obţinuţi prin adiţia unui ion H^+ la hidruri binare:

- polinucleare – se adaugă terminaţia „iu” la rădăcina numelui moleculei de

hidrură; dacă este cazul, se specifică numărul sarcinilor pozitive prin prefixe indicând numeralul grecesc corespunzător. Hidrazina $H_2N - NH_2$ formează cationii:

$N_2H_5^+$	Ion hidraziniu (1+) sau diazaniu
$N_2H_6^{2+}$	Ion hidraziniu (2+) sau diazanediium

• mononucleare – se adăugă terminaţia „oniu” la un radical provenind de la numele elementului:

NH_4^+	Ion ammoniu sau azaniu
PH_4^+	Ion fosfoniu
H_3O^+	Ion oxoniu (= hidroniu)
H_3S^+	Ion sulfoniu

Se întâlnesc şi cazuri speciale când sunt acceptate denumirile triviale, non-sistematice sau semisistematice:

NO^+	Cation nitrozil
NO_2^+	Cation nitril
OH^+	Cation hidroxiliu

sau anioni a căror denumire trivială este încă acceptată:

OH^-	Hidroxid (nu hidroxil)
HS^-	Hidrogenosulfură (1)
NH^{2-}	Imidură sau azadiură
NH_2^-	Amidură sau azanură
SCN^-	Tiocianat
NCS^-	Izotiocianat
NCO^-	Izocianat
OCN^-	Cianat

Pentru oxoacizi şi oxoanioni este recomandată folosirea denumirilor tradiţionale pentru acizii mai cunoscuţi şi folosirea denumirilor sistematice pentru restul compuşilor din tabel:

Numele tradiţional al acidului	Numele tradiţional al anionului	Denumirea ca specie cu hidrogen	Denumirea ca acid
H_3BO_3 = acid boric	BO_3^{-3} = borat	Trioxoborat de hidrogen	Acid trioxoboric

$(HBO_2)_n$ = acid metaboric	BO_2^- = metaborat	Poli[dioxoborat (1-) de hidrogen]	Acid polidioxoboric
H_4SiO_4 = acid *orto*-silicic	SiO_4^{-4} = ortosilicat	Tetraoxosilicat de hidrogen	Acid tetraoxosilicic
$(H_2SiO_3)_n$ = acid metasilicic	SiO_3^{-2} = metasilicat	Poli[trioxosilicat de hidrogen]	Acid politrioxosilicic
H_2CO_3 = acid carbonic	CO_3^{-2} = carbonat HCO_3^- = bicarbonat (hidrogenocarbonat)	Trioxocarbonat de hidrogen	Acid trioxocarbonic
HOCN = acid cianic	OCN^- = cianat	Nitrurooxocarbonat de hidrogen	Acid nitrurooxocarbonic
HONC = acid fulminic	ONC^- = fulminat	Carburooxonitrat de hidrogen	Acid carburooxonitric
HNO_3 = acid nitric	NO_3^- = nitrat	Trioxonitrat (1-) de hidrogen	Acid trioxonitric
HNO_2 = acid nitros	NO_2^- = nitrit	Dioxonitrat (1-) de hidrogen	Acid dioxonitric
H_3PO_3 = acid fosforos	PO_3^{-3} = fosfit	Trioxofosfat (3-) de hidrogen	Acid trihidruro-trioxofosforic (3-)
H_2PHO_3 = acid fosfonic	PHO_3^{-2} = fosfonat	Hidrurotrioxofosfat (2-) de hidrogen	Acid hidruro-trioxofosforic
H_3PO_4 = acid fosforic	PO_4^{-3} = fosfat HPO_4^{-2} = mono-hidrogenofosfat $H_2PO_4^-$ = hidrogenofosfat	Tetraoxofosfat (3-) de hidrogen	Acid tetraoxofosforic
$H_4P_2O_7$ = acid difosforic	$P_2O_7^{-4}$ = difosfat	μ – oxo – hexaoxodifosfat de hidrogen	Acid μ – oxo – hexaoxodifosforic
$(HPO_3)_n$ = acid metafosforic	PO_3^- = metafosfat	Poli[trioxofosfat (1-) de hidrogen]	Acid politrioxofosforic
H_2SO_4 = acid sulfuric	SO_4^{-2} = sulfat HSO_4^- = bisulfat (hidrogenosulfat)	Tetraoxosulfat de hidrogen Hidrogenotetra-oxosulfat (VI)	Acid tetraoxosulfuric
$H_2S_2O_7$ = acid disulfuric	$S_2O_7^{-2}$ = disulfat	μ – oxo – hexaoxodi –sulfat de hidrogen	Acid μ – oxo – hexaoxodisulfuric
$H_2S_2O_3$ = acid tiosulfuric	$S_2O_3^{-2}$ = tiosulfat	Trioxotiosulfat de hidrogen	Acid trioxotiosulfuric

$H_2S_2O_6$ = acid ditionic	$S_2O_6^{-2}$ = ditionat	Hexaoxodisulfat (S-S) de hidrogen	Acid hexaoxodisulfuric
$H_2S_2O_4$ = acid ditionos	$S_2O_4^{-2}$ = ditionit	Tetraoxodisulfat (S-S) de hidrogen	Acid tetraoxodisulfuric
H_2SO_3 = acid sulfuros	SO_3^{-2} = sulfit	Trioxosulfat de hidrogen	Acid trioxosulfuric
$HClO_4$ = acid percloric	ClO_4^- = perclorat	Tetraoxoclorat de hidrogen	Acid tetraoxocloric
$HClO_3$ = acid cloric	ClO_3^- = clorat	Trioxoclorat de hidrogen	Acid trioxocloric
$HClO_2$ = acid cloros	ClO_2^- = clorit	Dioxoclorat de hidrogen	Acid dioxocloric
HClO = acid hipocloros	ClO^- = hipoclorit	Monooxoclorat de hidrogen	Acid monooxocloric
HIO_4 = acid periodic	IO_4^- = periodat	Tetraoxoiodat de hidrogen	Acid tetraoxoiodic
H_5IO_6 = acid ortoperiodic	$H_4IO_4^-$ = ortoperiodat	Hexaoxoiodat (5-) de hidrogen	Acid hexaoxo-iodic (5-)
H_2CrO_4 = acid cromic	CrO_4^{-2} = cromat	Tetraoxocromat de hidrogen	Acid tetraoxocromic
$H_2Cr_2O_7$ = acid dicromic	$Cr_2O_7^{-2}$ = dicromat	μ – oxo – hexaoxo-dicromat de hidrogen	Acid μ – oxo – hexaoxodicromic
$HMnO_4$ = acid permanganic	MnO_4^- = permanganat	Tetraoxomanganat de hidrogen	Acid tetraoxomanganic
CH_3COOH = acid acetic $C_2H_4O_2$	CH_3COO^- = acetat $C_2H_3O_2^-$		
HCN = acid cianhidric	CN^- = cianură		

Numele tradiţional al anionului corespunzător este totdeauna obţinut prin transformarea terminaţiei –ic în –ate şi a terminaţiei –os în –it.

Prefixul *orto* indică acidul cel mai hidratat posibil $\Rightarrow$ H_3PO_4 comparativ HPO_3, sau H_5IO_6 comparativ cu HIO_4.

Prefixul *meta* indică un produs de deshidratare al unui acid :

$$nH_3PO_4\ (orto) \rightarrow (HPO_3)_n\ (meta) + nH_2O$$

Acidul izocianic este HNCO; el nu este un oxoacid pentru că atomul de hidrogen nu este legat de atomul de oxigen.

Ceea ce numim în general acid fosforos este, potrivit acestui sistem, un amestec de acid fosforos şi de acid fosfonic.

În cazul sărurilor se scriu mai întâi cationii apoi anionii iar dacă este cazul ordinea scrierii respectă atât la cationi, cât şi la anioni ordinea alfabetică; ionii identici se indică prin prefixele corespunzătoare numeralelor greceşti:

Formula	Denumirea
$KMgF_3$	Fluorură de magneziu-potasiu
$NaTl(NO_3)_2$	Nitrat de sodiu-taliu(I) Dinitrat de sodiu-taliu
$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	Fosfat de amoniu-magneziu hexahidratat
$NaHCO_3$	Hidrogenocarbonat de sodiu
LiH_2PO_4	Hidrogenofosfat de litiu
$CsHSO_4$	Hidrogenosulfat de cesiu
$NaCl \cdot NaF \cdot 2Na_2SO_4$ $Na_6ClF(SO_4)_2$	Clorură-fluorură-sulfat de hexasodiu
$Ca_5F(PO_4)_3$	Fluorură-tri(fosfat) de calciu

Compuşi de coordinare mononucleari:

$K_3[Fe(CN)_6]$ – hexacianoferat (III) de potasiu,

$[Cu(NH_3)_4]SO_4$ – sulfat tetraaminocupru (II),

$Na_2[Zn(OH)_4]$ – tetrahidroxozincat (II) de sodiu,

$[Ag(NH_3)_2]Cl$ – clorură de diaminoargint (I).

Compuşi de coordinare polinucleari:

$[\{Cr(NH_3)_5\}_2(\mu\text{-}OH)]Cl_5$ = pentaclorură de μ–hidroxo-

bis(penta(amino)crom) (III)

Proprietăţile electrice ale substanţelor

Comportarea substanţelor în câmp electric. După comportarea în câmp electric, substanţele sunt bune conducătoare de electricitate

(conductori electrici) şi rele conducătoare de electricitate (izolatoare sau dielectrice).

Conductorii electrici sunt de două feluri:

1) conductori electronici (conductori de ordinul I) – metale şi aliaje, care conduc curentul electric prin intermediul electronilor liberi din banda de conducţie,

2) conductori ionici (conductori de ordinul II) – substanţe ionice în topitură sau soluţie, care conduc curentul electric prin intermediul ionilor (electroliţi) şi gaze ionizate, care conduc curentul electric prin ionii şi electronii liberi (conductori gazoşi).

Izolatori electrici (dielectrici) sunt substanţele moleculare, polare sau nepolare, în toate stările de agregare, substanţele ionice în stare solide şi gazele neionizate care nu conduc curentul electric (nu deţin sarcini electrice – electroni sau ioni – libere). Introduse într-un câmp electric, aceste substanţe se polarizează temporar. De exemplu, introduse între plăcile unui condensator, substanţele dielectrice măresc capacitatea C a condensatorului şi micşorează intensitatea câmpului electric E în raport cu intensitatea E_0 şi capacitatea C_0 a aceluiaşi condensator în vid. Raportul $\frac{E_0}{E}$, respectiv $\frac{C}{C_0}$ este constant şi este caracteristic fiecărui dielectric, numindu-se constantă dielectrică ε (cu valoarea 1 în vid).

$$\varepsilon = \frac{E_0}{E} = \frac{C}{C_0} > 1$$

Fenomene de polarizare în câmp electric. Polarizarea electrică constă în separarea parţială a sarcinilor electrice pozitive de cele negative într-un sistem fizic sau o specie chimică (atom, moleculă, ion).

• consecinţe**:** deformarea particulelor sistemului/speciei şi apariţia unui moment electric indus în particule.

• relaţia:

$$P=X_e \cdot E$$

unde: P - polarizaţia electrică, X_e - susceptibilitate electrică a substanţei, E - intensitatea câmpului electric care a produs polarizaţia P.

• tipuri: polarizaţia de deplasare P_D (care apare la orice substanţă introdusă în câmp electric) şi polarizaţia de orientare P_O (care apare numai la moleculele polare introduse în câmp electric). Polarizaţia de deplasare este determinată de polarizaţia electronică P_E şi polarizaţia atomică P_A, deci:

$$P_D=P_E+P_A$$

Polarizaţia electronică P_E constă în deplasarea în sensuri opuse a învelişurilor electronice ale atomilor (către anodul unui condensator) şi a nucleelor atomice (către catod); se produce la toate tipurile de atomi, atât la cei izolaţi, cât şi la cei implicaţi în legături chimice. Polarizaţia atomică P_A se produce numai la moleculele polare, care, introduse în câmp electric, îşi orientează atomii mai electronegativi (atomii cu sarcina fracţionară negativă, δ^-), spre anod iar atomii mai electropozitivi (atomii cu sarcină fracţionară pozitivă, δ^+), spre catod. Separarea sarcinilor pozitive şi negative în particule determină apariţia momentului electric indus în moleculele nepolare (iniţial cu momentul dipolar $\mu=0$) care devin astfel polare, atâta timp cât se află sub acţiunea câmpului electric. Moleculele polare (cu momentul de dipol $\mu\neq0$) îşi amplifică momentul electric permanent pe seama polarizării induse.

Momentul de dipol indus μ_i depinde de intensitatea E a câmpului inductor şi de deformabilitatea electrică a particulei (moleculă, ion, atom) numită polarizabilitate α, mărime caracteristică fiecărei substanţe:

$$\mu_i = \bar{\alpha} \cdot E$$

unde $\bar{\alpha}$ - polarizabilitate medie sau coeficient de polarizabilitate medie, este un factor de proporţionalitate egal cu momentul electric indus în moleculă de un câmp de intensitate egală cu unitatea.

Polarizabilitatea unei particule este o mărime caracteristică fiecărei substanţe, fiind o măsură a deformabilităţii electrice a particulelor; este dată de suma:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_a$$

unde: α_e este polarizabilitatea electronică şi α_a - polarizabilitatea atomică.

Polarizarea de orientare este o polarizare moleculară suplimentară care apare la moleculele polare (pe lângă polarizarea de deplasare), fiind determinată de orientarea paralelă a dipolilor permanenţi în direcţie contrară câmpului electric. Agitaţia termică se opune acestei orientări, deci polarizarea de orientare depinde de temperatură spre deosebire de polarizarea de deplasare. Debye a stabilit relaţia de dependenţă între valoarea medie μ_0 a momentului electric indus de orientare reciprocă a dipolilor şi temperatura absolută T:

$$\mu_0 = \frac{\mu^2}{3kT} E$$

unde: μ este momentul de dipol permanent al moleculei, k - constanta lui Boltzmann iar E - intensitatea câmpului electric inductor.

Moleculele polare introduse într-un câmp electric au un moment total de dipol indus μ_t, dat de relaţia:

$$\mu_t = \mu_i + \mu_0 = \alpha E + \frac{\mu^2}{3kT} E = E(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT})$$

Polarizarea molară P_M reprezintă momentul de dipol indus într-un mol de dielectric şi se determină astfel:

- pentru moleculele polare:

$$P_M=P_D+P_O=P_E+P_A+P_O$$

- pentru moleculele nepolare:

$$P_M=P_D=P_E+P_A$$

Polarizarea molară a moleculelor polare se calculează cu ecuaţia lui Debye:

$$P_M = \frac{4\pi}{3} \cdot N(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT}) = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} \cdot \frac{M}{\rho}$$

Polarizarea molară a moleculelor nepolare se calculează cu ecuaţia Clausius - Mosotti:

$$P_M = \frac{4\pi}{3} \cdot N\bar{\alpha} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

unde: N - numărul lui Avogadro, M - masa moleculară a substanţei, ρ - densitatea substanţei.

Din aceste ecuaţii rezultă că polarizabilitatea este dependentă de volumul molar prin relaţia:

$$V_M = \frac{M}{\rho}$$

ca atare, polarizabilitatea creşte odată cu creşterea volumul molar şi, în cazul moleculelor nepolare, este independentă de temperatură.

Polarizaţia mutuală dintre ioni. Gradul de covalenţă a legăturii ionice. Ionii fiind ei înşişi purtători de sarcini electrice, creează un câmp electric. Prin câmpul electric propriu, ionii vor exercita o acţiune polarizantă asupra ionilor vecini. În acelaşi timp, sub influenţa câmpurilor electrice exterioare, straturile electronice proprii se vor deforma dând naştere unui

dipol indus a cărui mărime este determinată de gradul de deplasare a orbitalilor din stratul exterior în raport cu restul atomului şi de numărul orbitalilor deformaţi.

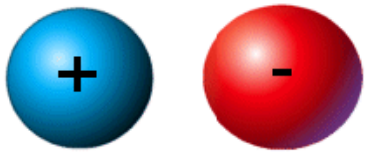
Deformabilitatea ionilor este cu atât mai mare cu cât atracţiile dintre nucleu şi electroni sunt mai slabe, deci trebuie corelată cu proprietăţile generale ale ionilor, cu structura lor electronică.

Ionii angajaţi într-o combinaţie chimică sunt, pe de o parte, deformabili şi, pe de altă parte, au acţiune deformată (polarizantă) asupra ionilor vecini. Acţiunea deformantă (polarizantă) a cationului asupra anionului este totdeauna mai mare decât acţiunea polarizantă a anionului asupra cationului; deformabilitatea (polarizabilitatea) anionilor este mare, mai mare decât deformabilitatea cationilor.

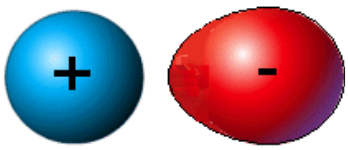
Prin polarizarea reciprocă a ionilor (cation – anion), practic cationul poate „pătrunde” în norul electronic (învelişul electronic) al anionului, fapt ce poate fi interpretat drept formarea unei legături covalente (de fapt fracţiune de legătură covalentă, a cărei măsură este gradul de suprapunere al învelişurilor electronice ale celor doi ioni).

Efectele polarizării:

a) pereche de ioni ideali fără efecte de polarizare:



b) pereche de ioni între care sunt efecte de polarizare:



c) polarizarea dintre ioni este suficient de intensă încât legătura formată să fie considerată preponderent covalentă:

În consecinţă, prin exercitarea acţiunii deformante, cationul poate determina polarizarea anionului, crescând astfel gradul de covalenţă a unei legături ionice. Astfel, de la perechi de ioni perfecţi, între care nu se exercită efecte de polarizare şi se manifestă legătura ionică tipică, se trece la legătură ionic-covalentă, când între ioni se manifestă efecte de polarizare. Când aceste efecte sunt intense, legăturile sunt covalent-ionice, deci moleculele sunt covalente polare. Legăturile covalente nepolare se manifestă între atomi care-şi pun în comun electroni dar nu manifestă efecte de polarizare:

legătură ionică | ioni distorsionaţi | legătură covalentă polarizată | legătură covalentă

Acţiunea polarizantă a cationului depinde de structura învelişului electronic exterior, sarcina ionului, mărimea razei ionice. Acţiunea polarizantă a cationilor care au aceeaşi structură electronică (ioni izoelectronici) şi raze apropiate creşte proporţional cu sarcina electrică.

Potenţialul ionic al unui cation, φ, se exprimă prin raportul dintre sarcina nucleară efectivă şi raza cationului (exprimată în nm):

$$\varphi = \frac{Z^+}{r} :$$

Acţiunea polarizantă a cationilor cu sarcini electrice egale şi structuri electronice identice ale învelişului exterior creşte o dată cu scăderea razei cationului. De exemplu în cazul ionilor Li^+, Na^+, K^+ unde razele cresc de la Li^+ la K^+, acţiunea polarizantă scade în acest sens. Astfel compuşii Li^+ sunt mult mai puţin solubili în apă şi au stabilitate termică mai mică decât compuşii de acelaşi tip ai metalelor alcaline care îi urmează în sistem.

Acţiunea polarizantă a cationilor cu sarcini egale si raze apropiate creşte la trecerea de la o configuraţie de $2e^-$ la o configuraţie de $8e^-$ la o configuraţie de $18e^-$ la o configuraţie de $18+2e^-$ la o configuraţie incompletă:

$$2e^- \sim 8e^- < 18e^- < 18+2e^- < \text{incompletă } (n-1)d^x ns^0$$

Exemplu:

$_{80}Hg^0$: $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2 \rightarrow Hg^{2+}$: $[Kr]4d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^{10}6s^0$ ($18e^-$), r=116pm

$_{20}Ca^0$: $[Ar]4s^2 \rightarrow Ca^{2+}$: $[Ne]3s^23p^64s^0$ ($8e^-$), r=114pm

Gradul de covalenţă în compuşii de Hg^{2+} este mult mai mare decât în compuşii de Ca^{2+}.

Ionul de hidrogen (H^+, protonul) are o acţiune polarizantă mare datorită volumului său neglijabil (ion punctiform), care-i permite să pătrundă cu uşurinţă în învelişul electronic al anionilor sau moleculelor, deformându-i; formează numai compuşi covalenţi: ionul de hidroniu, H_3O^+, ionul de amoniu, NH_4^+.

Polarizabilitatea (deformabilitatea) ionilor depinde de aceiaşi factori ca şi acţiunea deformată, adică: structura electronică a stratului exterior, raza şi sarcina ionului. Deformabilitatea ionilor cu aceiaşi structură a învelişului electronic exterior, scade cu scăderea sarcinii negative şi creşterea sarcinii pozitive:

$$O^{2-} > F^- > Na^+ > Mg^{2+} > Al^{3+} > Si^{4+}$$

$$O^{2-} > OH^- > H_2O > H_3O^+$$

Deformabilitate ionilor cu sarcini egale şi configuraţii electronice identice creşte cu creşterea razei:

• anionii cu volum mare (I^-, Se^{2-}, Te^{2-}) şi anionii cu sarcini mari (P^{3-}, As^{3-}) sunt uşor deformabili şi formează compuşi cu caracter covalent,

• cationii cu sarcini mici şi înveliş electronic incomplet (Ag^+, Hg^{2+}) sunt uşor deformabili, deci vor manifesta tendinţa de a forma compuşi cu grad de covalenţă important,;

• oxoanionii simetrici sunt mai puţin polarizabili decât anionii monoatomici:

$$NO_3^- < SO_4^{2-} < CO_3^{2-} <<< Cl^- < Br^- < I^-$$

• cationii cu raze mici şi structuri de gaz rar sunt greu deformabili. Atunci când cationul are o acţiune polarizantă mare este în acelaşi timp uşor deformabil. Dipolul indus de cation în anion este relativ mare şi măreşte acţiunea polarizantă a anionului asupra cationului, fapt ce determină în continuare deformarea cationului.

Polarizarea reciprocă a ionilor are consecinţe directe asupra proprietăţilor substanţelor: culoarea, solubilitatea, punctele de topire, tipul de reţea de cristalizare. Totuşi, nici una din aceste proprietăţi nu este un indicator total, complet al gradului de covalenţă al legăturilor. Pe de altă parte, aceste proprietăţi sunt determinate şi de alte efecte: energia de coeziune a particulelor speciilor chimice în fază gazoasă sau în cristal, simetria moleculelor, etc.

Compuşii ionici au puncte de topire (p_t) mari iar compuşii covalenţi au, în general, puncte de topire mici. Exemple:

- compuşi cu acelaşi anion şi cationi:

• cu aceeaşi sarcină dar configuraţii electronice şi raze diferite:

$BeCl_2$	$CaCl_2$
405ºC	782ºC

• cu aceeaşi configuraţie electronică ($8e^-$) dar sarcini şi raze diferite:

$NaBr$	$MgBr_2$	$AlBr_3$
747ºC	700ºC	97,5ºC

• cu aproximativ aceeaşi rază, aceeaşi sarcină dar cu configuraţie electronică diferită:

$CaCl_2$	$HgCl_2$
782ºC	276ºC

- compuşi cu acelaşi cation şi anioni de raze diferite:

LiF	LiCl	LiBr	LiI
845ºC	605ºC	550ºC	449ºC

Punctele de topire scad pe măsură ce deformabilitatea anionului creşte, deci polarizarea creşte în acelaşi sens cu caracterul covalent al legăturii.

Covalenţa halogenurilor de argint constituite din un cation cu acţiune polarizantă mare (Ag^+, ion cu configuraţie de $18e^-$) şi un anion a cărui polarizabilitate creşte cu creşterea razei (X^-, ioni cu configuraţie de $8e^-$):

AgF	AgCl	AgBr	AgI
alb	alb	alb-gălbui	galben
solubil	$K_s=2\cdot10^{-10}$	$K_s=5\cdot10^{-13}$	$K_s=8\cdot10^{-17}$

solubil în $NH_3(aq)$ → complex insolubil în $NH_3(aq)$

creşte de la AgF la AgI.

În cazul halogenurilor de bismut constituite din un cation cu acţiune polarizantă mare (Bi^{3+}, ion cu configuraţie de $18+2e^-$) şi un anion a cărui polarizabilitate creşte cu creşterea razei (X^-, ioni cu configuraţie de $8e^-$) s-a constatat că: $BiCl_3$ este incoloră şi solubilă în apă, BiI_3 este greu solubilă în apă, de culoare verde-neagră şi are gradul de covalenţă mai mare decât $BiCl_3$.

Pentru halogenurile de mercur constituite dintr-un cation cu acţiune polarizantă mare (Hg^{2+}, ion cu configuraţie de $18e^-$) şi un anion a cărui polarizabilitate creşte cu creşterea razei (X^-, ioni cu configuraţie de $8e^-$) s-a constatat că: $HgCl_2$ este albă şi solubilă în apă, HgI_2 este greu solubilă în apă, solubilă în soluţie de iodură de potasiu, este de culoare roşie-portocalie şi are gradul de covalenţă mai mare decât $HgCl_2$.

Datorită creşterii polarizării, implicit a gradului de covalenţă se modifică tipul de reţea cristalină: AgBr - cristalizează în reţeaua NaCl (cubică cu feţe centrate) cu numărul de coordinaţie NC=6, AgI -cristalizează în reţeaua ZnS cu NC=4.

Calculând lungimile legăturilor pentru halogenurile de argint, utilizând valorile razelor ionice din tabele (raza cationului Ag^+, r^+, şi razele anionilor halogenură, r^-), se constată diferenţe tot mai mari între valorile obţinute prin calcul şi datele experimentale, practice, care descresc în ordinea:

$$AgF > AgCl > AgBr > AgI$$

Compus	$r^+ + r^-$	$r_{exp.}$	Δ
AgF	248	246	-2
AfCl	296	277	-19
AgBr	311	281	-22
AgI	320	289	39

„Scurtarea" legăturilor $Ag^+–X^-$ se explică prin creşterea polarizaţiei, respectiv a gradului de covalenţă a legăturilor ionice.

Proprietăţile magnetice ale substanţelor

Toate substanţele sunt constituite din nuclee şsi electroni, ambele încărcate cu sarcini electrice. Orice sarcină electrică în mişcare generează un câmp magnetic. Toate substanţele cunoscute posedă proprietăţi magnetice intrinseci. Magnetismul este de două feluri: magnetism electronic şi

magnetism nuclear. Atomii sau agregatele de atomi introduse în câmp magnetic, se magnetizează, capătă un moment magnetic indus, intensitatea magnetizării (I), fiind proporţională cu intensitatea câmpului inductor (H):

$$I=\chi H$$

Constanta de proporţionalitate χ (magnetizarea produsă de unitatea de câmp magnetic), raportată la unitatea de masă, reprezintă susceptibilitatea magnetică specifică χ_s care amplificată cu masa molară (M), cu masa atomică (A) sau cu ionul gram, exprimă:

- susceptibilitatea molară:

$$\chi_m=\chi_s \cdot M$$

M - masa molară a substanţei,

- susceptibilitatea magnetică atomică:

$$\chi_A=\chi_s \cdot A$$

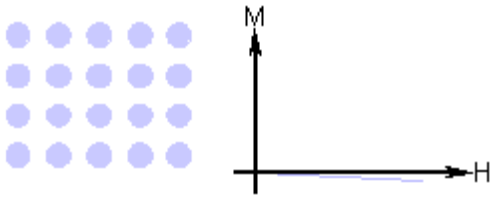
A - masa atomică.

Proprietăţile magnetice ale atomilor si moleculelor sunt dependente de temperatură şi de structura lor electronică, respectiv de modul în care se găsesc electronii la periferia atomilor: cuplaţi sau decuplaţi.

După sensul şi intensitatea magnetizării, caracterizate prin semnul şi valoarea susceptibilităţii magnetice, substanţele se împart în trei mari categorii:

- când χ are valoarea negativă mică, se numesc diamagnetice,
- când χ are valoare pozitivă mare, se numesc paramagnetice,
- când χ are valoare pozitivă foarte mare, se numesc feromagnetice,
- χ - valoare pozitivă mare – ferimagnetice.

Diamagnetismul. Se numesc diamagnetice, substanţele care, introduse într-un câmp magnetic omogen intens, se orientează perpendicular pe liniile de câmp.



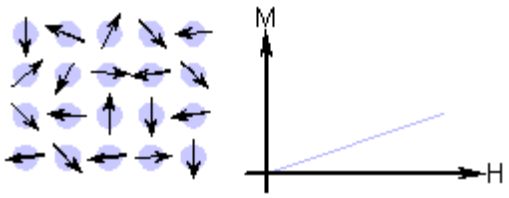
Pentru un mol de substanţă diamagnetică, intensitatea magnetizării este dată de relaţia:

$$I=\chi_{md}\cdot H$$

unde: χ_{md} este susceptibilitatea molară diamagnetică, care are valoare magnetică negativă mică, I - intensitatea magnetizării unui mol de substanţă, H - intensitatea câmpului inductor.

Sunt diamagnetice, substanţele care nu posedă electroni necuplaţi, care îşi compensează reciproc momentele orbitale şi de spin, compensarea menţinându-se şi în câmp magnetic. Din această cauză, singurul efect pe care-l are un câmp magnetic exterior asupra substanţelor diamagnetice constă într-o uşoară deformare a orbitalilor şi inducerea unui moment magnetic slab, care are sens opus câmpului inductor şi care dispare odată cu îndepărtarea acestuia. Exemple: molecule monoatomice ale gazelor rare, molecule diatomice: H_2, X_2, N_2, sau poliatomice N_2O_4, SO_2, HNO_3, etc., ionii metalelor alcaline şi alcalino-pământoase, ionii Ag^+, Sn^{2+}, Pb^{2+}, etc., ionii complecşi $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[HgI_4]^{2-}$, etc.

Paramagnetismul. Se numesc paramagnetice, substanţele care, introduse în câmp magnetic omogen, concentrează liniile de forţă ale acestuia şi se orientează perpendicular pe liniile de câmp.



Aceste substanţe au susceptibilităţi mari şi pozitive, între 10^{-3}-10^{-4}u.e.g.s.

Introduse într-un câmp magnetic neomogen, substanţele paramagnetice sunt atrase spre zona de densitate maximă a liniilor de forţă, se magnetizează pozitiv, orientându-se paralel cu liniile de câmp; această orientare dispare după îndepărtarea câmpului exterior.

Susceptibilitatea molară (χ_m) a unei substanţe paramagnetice este suma susceptibilităţilor paramagnetice (χ_{para}) şi diamagnetice (χ_{dia}):

$$\chi_m = \chi_{para} + \chi_{dia}$$

Susceptibilitatea paramagnetică, caracterizată prin valori mari pozitive, conform legii lui Curie, variază invers proporţional cu temperatura absolută:

$$\chi_{para} = \frac{C}{T}$$

unde C este constanta Curie.

Momentul magnetic al unei substanţe este o mărime vectorială a cărei valoare numerică este dată de momentul maxim al cuplului de forţe la care aceasta este supusă, într-un câmp cu inducţia magnetică de o unitate. Pentru că un circuit electric plan închis prezintă un moment magnetic numeric egal cu produsul dintre aria pe care o delimitează şi intensitatea curentului care-l străbate, curenţii electrici elementari formaţi prin mişcarea electronilor pe orbite în atomi (ioni sau molecule) sunt caracterizaţi prin momente magnetice elementare, prin a căror compunere rezultă momentul magnetic al speciei chimice respective.

Momentul magnetic al unei substanţe se exprimă în magnetoni Bohr, se determină experimental în funcţie de temperatură (metoda Gouy, metoda Faraday) şi se calculează cu ajutorul relaţiei:

practic:

$$\mu = 2{,}48\sqrt{\chi_{para} \cdot T}$$

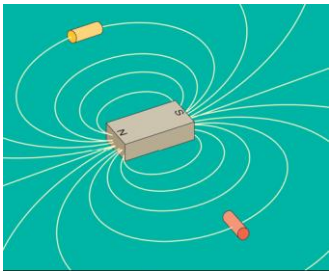
teoretic:

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

unde: μ - momentul magnetic efectiv al substanţei, T - temperatura absolută, n - numărul de electroni necuplaţi ai speciei chimice.

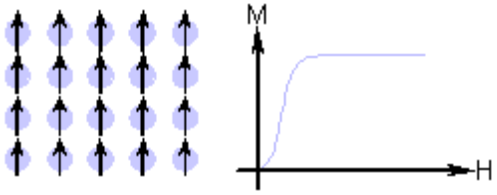
Paramagnetism prezintă substanţele formate din atomi liberi sau ioni cu structuri electronice incomplete, cu electroni neîmperechiaţi: atomi liberi sau ioni cu structuri electronice incomplete, ioni ai metalelor tranziţionale, ioni complecşi: $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$, etc., molecule: O_2, NO, NO_2.

Paramagnetismul substanţelor poate fi determinat si pe baza unor metode moderne cum sunt rezonanţa electronică de spin sau rezonanţa paramagnetică electronică.



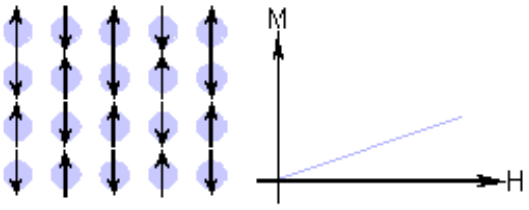
Substanţe diamagnetice (stânga sus) şi paramagnetice (dreapta jos)

Feromagnetismul. Substanţele feromagnetice se magnetizează foarte puternic chiar şi în câmp magnetic exterior slab (χ – valoare pozitivă foarte mare). Ele au paramagnetism mare, manifest şi în absenţa câmpului magnetic exterior (spinii electronici necompensaţi sunt orientaţi întâmplător în absenţa câmpului iar în câmp magnetic se orientează paralel, în direcţia liniilor de forţă). La creşterea intensităţii câmpului magnetic, magnetizarea se apropie de o valoare constantă când substanţa devine magnet.



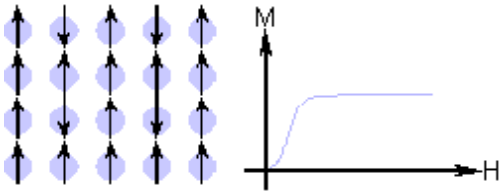
Substanţele feromagnetice prezintă discontinuitate în variaţia susceptibilităţii magnetice cu temperatura: χ scade cu creşterea temperaturii până la temperatura cunoscută sub numele de punct Curie, când substanţa se demagnetizează; răcită sub punctul Curie, substanţa se remagnetizează, devine iar feromagnetică. Exemple: Fe şi aliajele lui, Co, Ni şi lantanoide, oxizi: Fe_3O_4, Mn_3O_4, NiO, Fe_2O_3, $CoO \cdot Fe_2O_3$, alte aliaje.

Antiferomagnetismul. Substanţele antiferomagnetice sunt substanţe paramagnetice a căror χ are valoare pozitivă mare; χ creşte cu creşterea temperaturii până la valoarea maximă la o temperatură, numită punct Neél, după care scade. În absenţa câmpului magnetic exterior, momentele de spin ale electronilor sunt orientate antiparalel, orientări care dispar cu creşterea temperaturii când substanţa devine paramagnetică.

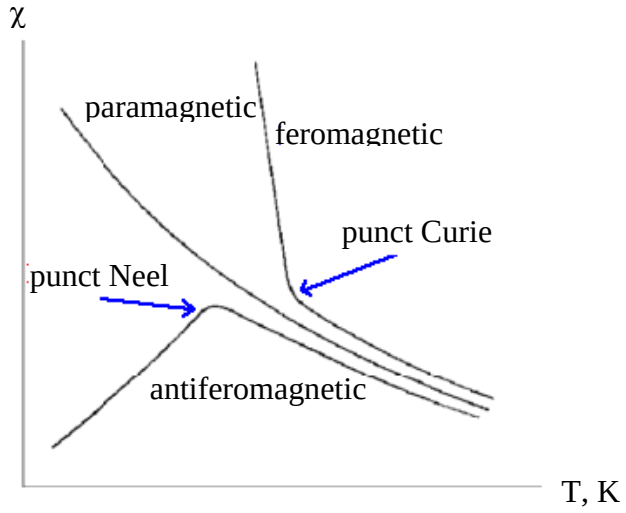


Magnetizarea există şi în absenţa câmpului magnetic exterior. Exemple: Cr, aliaje de Fe, Mn, oxizi: MnO, NiO, CoO, FeO, sulfuri: FeS, halogenuri: $NiCl_2$.

Ferimagnetismul. Substanţele ferimagnetice au spinii electronici dispuşi antiparalel, o parte într-un sens, o parte în celălalt, astfel ca momentul rezultant să fie diferit de zero şi cu valoare mare.



Ca exemple sunt oxizii micşti $M^{II}Fe_2O_4$ ai Fe(III) cu metale divalente, cum ar fi Fe, Ni, Mn, Zn.



Variaţia susceptibilităţii magnetice χ cu temperatura T

10. Gaze

La temperatură obişnuită, puţine substanţe se găsesc în stare gazoasă. Printre acestea, se remarcă: moleculele monoatomice ale elementelor din grupa VIIIA (grupa gazelor rare: He, Ne, Ar, Kr, Xe), o serie de molecule biatomice (H_2, O_2, N_2, Cl_2, F_2, HCl) şi poliatomice (H_2S, NH_3, CH_4).

În stare gazoasă, atomii sau moleculele se găsesc într-o stare de dezordine avansată, la distanţe mari astfel încât este explicabil că interacţiunile între particule sunt foarte mici sau chiar neglijabile. Ca consecinţă a interacţiunilor slabe, particulele gazoase se găsesc într-o continuă agitare şi tind să ocupe tot spaţiul care le este accesibil. Fiind expansibile, deci mărindu-se distanţa dintre particule, rezultă şi posibilitatea comprimării lor, sub influenţa unei forţe exterioare. Ca atare, gazele iau forma vasului în care sunt introduse şi volumul lor este dependent de presiune şi temperatură; se spune că gazele nu au nici formă, nici volum propriu. Gazele pot difuza uşor unele printre altele, formându-se amestecuri omogene, cu condiţia ca gazele din amestec să nu reacţioneze între ele.

Orice masă de gaz este determinată de trei parametrii de stare: presiune, volum şi temperatură, între care există relaţii determinate experimental şi generalizate prin legi. La o anumită cantitate de substanţă, aceşti trei parametrii se găsesc într-o interdependenţă bine determinată de ecuaţia termică de stare:

$$f(p, V, T) = 0,$$

ecuaţie din care se poate extrage oricare dintre variabilele de stare în funcţie de celelalte două, de exemplu:

$$p = f(V, T).$$

Pentru uşurarea studiului substanţelor în stare gazoasă s-au făcut unele consideraţii care conduc la un model simplu de studiu. Este vorba de aşa numitul gaz ideal, în care moleculele se consideră puncte materiale iar forţele de interacţiune dintre molecule sunt nule. Evident că acest caz nu este întâlnit în practică însă consideraţiile făcute pe acest sistem se pot extinde, cu anumite corecţii şi între anumite limite, la gazul real.

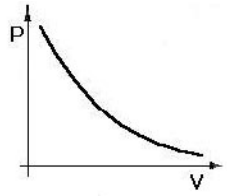
Legile gazelor ideale. Legea Boyle-Mariotte a fost descoperită de către Boyle în 1662 şi Mariotte în 1676. Independent unul de altul, cei doi oameni de ştiinţă au ajuns la concluzia că: „La o temperatură constantă, volumul unui gaz este invers proporţional cu presiunea la care se găseşte acel gaz”. Matematic, legea se scrie astfel:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{p}{p0}$$

sau:

$$pV = p_0 V_0 .$$

Deci, la o temperatură constantă, pentru o masă dată de gaz, produsul dintre presiunea şi volumul gazului este constant. Reprezentarea grafică a legii Boyle-Mariotte este un arc de hiperbolă echilaterală (izotermă).



Izoterma unui gaz ideal

Legea Boyle-Mariotte are valabilitate în domeniul presiunilor joase până la 100atm. De asemenea, abaterile de la această lege sunt mici, dacă temperatura la care se lucrează este depărtată de temperatura de lichefiere a gazului considerat.

Legea lui Gay-Lussac descrie dilatarea izobară (la presiune constantă a unei mase date de gaz) şi se enunţă astfel: „La presiunea constantă, volumul unei mase determinate de gaz variază liniar cu temperatura”, adică:

$$V = V_0(1+\alpha \cdot t)$$

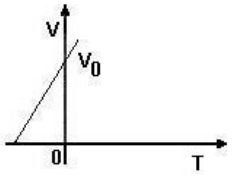
în care V este volumul ocupat de gaz la temperatura t^0C, V_0 este volumul ocupat de gaz la 0^0C iar $\alpha = \frac{1}{273{,}15}$ se numeşte coeficient de dilatare termică al gazelor ideale. Dezvoltând relaţia:

$$V = V_0(1+\frac{1}{273{,}15}\cdot t) = V_0(\frac{273{,}15+t}{273{,}15}),$$

rezultă:

$$V = \frac{V_0 T}{T_0},$$

unde: T_0=273,15 şi T=t+273,15. Grafic, legea lui Gay-Lussac, reprezintă, într-o diagramă (V, T), o dreaptă (izobară).



Izobara unui gaz ideal

Legea lui Gay-Lussac are valabilitate în domeniul presiunilor joase. Pentru presiuni înalte, abaterea de la această lege se poate reda printr-o uşoară dependenţă a coeficientului de dilatare termică de natura gazului şi temperatură.

Legea lui Charles. Fiind dată o masă de gaz ideal la volum constant, presiunea gazului variază liniar cu temperatura, adică:

$$p = p_0(1+\beta \cdot t)$$

în care p este presiunea gazului la temperatura t^0C, p_0 este presiunea gazului la 0^0C iar $\beta = \frac{1}{273,15}$ se numeşte coeficient termic al presiunii. Dezvoltând relaţia:

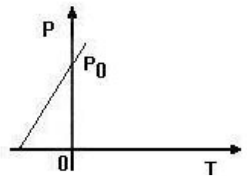
$$p = p_0(1 + \frac{1}{273,15} \cdot t) = p_0(\frac{273,15 + t}{273,15})$$

rezultă:

$$p = \frac{p_0 T}{T_0},$$

unde: T_0=273,15 şi T=t+273,15. Deci la volum constant, presiunea unei mase date de gaz variază proporţional cu temperatura.

În coordonate (p, T), legea lui Charles repezintă o dreaptă (izocoră).



Izocora unui gaz ideal

Ca şi legea lui Boyle-Mariotte, legea lui Charles este verificată în domeniul presiunilor joase.

Legile Boyle-Mariotte, Gay-Lussac şi Charles se referă la comportarea unei mase date de gaz, în condiţii în care unul din cei trei parametrii de stare (temperatură, presiune, volum) este menţinut constant. Relaţia care stabileşte interdependenţa celor trei parametrii:

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0 V_o}{T_0},$$

numită ecuaţia de stare a gazelor ideale (ecuaţia Clapeyron-Mendeleev) se obţine prin combinarea legilor Boyle-Mariotte şi Gay-Lussac. Membrul doi

al ecuaţiei Clapeyron este format din mărimi constante, ca atare valoarea lui este de asemenea constantă:

$$R = \frac{p_0 V_o}{T_0} = \frac{1 \cdot 22,4}{273} = 0,082 l \cdot atm / K ,$$

R fiind constanta generală a gazelor.

Pentru ν moli de gaz ideal, ecuaţia de stare a gazelor este exprimată prin ecuaţia:

$$pV = \nu RT .$$

Altă lege a gazelor a fost numită după Amedeo Avogadro, care în anul 1811 a afirmat că: „Volume egale de gaze, aflate la aceeaşi temperatură şi presiune, conţin acelaşi număr de particule (atomi sau molecule)”. Deci, numărul particulelor într-un volum specific de gaz este independent de mărimea sau masa moleculelor de gaz. Un mol de gaz ocupă aproximativ 22,4 litri (dm^3), în condiţii standard de temperatură şi presiune. Acest volum este numit volum molar al unui gaz. Numărul de particule dintr-un mol de gaz este aproximativ $6,023 \times 10^{23}$ particule/mol, adică numărul lui Avogadro.

În 1801, J. Dalton studiind amestecurile de gaze a formulat legea presiunilor parţiale, conform căreia: „Presiunea pe care o exercită un amestec de gaze diferite, închise într-un vas, este egală cu suma presiunilor exercitate de fiecare gaz component, dacă ar fi singur şi ar ocupa acelaşi volum cât amestecul, la aceeaşi temperatură”. Presiunea exercitată de un singur gaz din amestec se numeşte presiune parţială. Notând cu p_1, p_2, … presiunile parţiale ale gazelor din amestec, rezultă că presiunea totală va fi:

$$p = p_1 + p_2 + ... = \sum p_k .$$

Presiunea parţială este proporţională cu fracţiunea de volum corespunzătoare fiecărui component.

Analog, volumul total al unui amestec de gaze este egal cu suma volumelor parţiale ale gazelor componente, la aceeaşi presiune, deci:

$$V = V_1 + V_2 + ...= \sum V_k ,$$

expresie cunoscută şi ca legea lui Amagat.

Teoria cinetico-moleculară a gazelor. Particulele gazoase se găsesc într-o continuă mişcare, în concordanţă cu proprietatea fundamentală a materiei - mişcarea. În stare gazoasă, spaţiul dintre molecule în raport cu dimensiunile lor este foarte mare, ceea ce favorizează mişcarea moleculelor în toate direcţiile în spaţiu. Viteza de mişcare a moleculelor variază cu temperatura şi este cu atât mai mare, cu cât temperatura este mai ridicată şi invers. De asemenea, energia cinetică a moleculelor creşte cu creşterea temperaturii. Densitatea este însă invers proporţională cu volumul, prin urmare şi presiunile sunt invers proporţionale cu volumele. Cu alte cuvinte, prin teoria cinetică se poate explica legea Boyle-Mariotte.

Moleculele unui gaz sunt considerate mici sfere materiale, perfect elastice, între care nu există forţe de atracţie, aflate în continuă mişcare. În mişcarea lor, moleculele gazoase se pot ciocni unele de altele sau se ciocnesc de pereţii vasului în care se găsesc. Toate aceste ciocniri se consideră elastice astfel încât energia cinetică a moleculelor rămâne constantă, la temperatură constantă. Efectul rezultat din suma tuturor ciocnirilor cu peretele vasului constituie presiunea internă a gazului, presiune proporţională cu numărul particulelor pe unitatea de volum, deci cu densitatea gazului. Energia cinetică a moleculelor este dată de relaţia:

$$E_c = \frac{mv^2}{2},$$

unde: m este masa moleculei şi v viteza medie a moleculelor.

În aceleaşi condiţii de temperatură şi presiune, viteza medie este aceeaşi pentru toate gazele. Două gaze cu aceeaşi energie cinetică a moleculelor au aceeaşi temperatură, presiunea lor fiind constantă. Dacă creşte temperatura gazului, viteza moleculelor creşte proporţional cu creşterea temperaturii, ceea ce determină şi creşterea numărului de ciocniri pe unitatea de timp. Se înţelege că şi numărul de ciocniri cu pereţii vasului creşte, astfel încât presiunea gazului creşte cu creşterea temperaturii, ceea ce este în concordanţă cu legea lui Gay-Lussac.

În mişcarea lor continuă, moleculele gazelor sunt animate de viteze mari. Mişcarea se face după o linie frântă datorită ciocnirilor dintre molecule şi cu pereţii vasului. În aceste condiţii, drumul parcurs de o moleculă într-o anumită direcţie este foarte scurt. Distanţa medie parcursă de o moleculă între două ciocniri succesive se numeşte drum liber mijlociu.

Difuziunea gazelor este o proprietate care se explică prin mişcarea continuă a moleculelor şi constă în întrepătrunderea spontană şi uniformă a două sau mai multe gaze care sunt puse în legătură, cu condiţia ca acestea să nu reacţioneze între ele. Datorită ciocnirilor dintre molecule, viteza de difuziune este mică, deşi moleculele se mişcă cu viteză mare.

Proprietatea gazelor de a trece prin orificii foarte fine sau prin straturi poroase, sub influenţa presiunii, se numeşte efuziune. Cu cât gazul are densitate mai mare şi masă moleculară mai mare, cu atât viteza de efuziune este mai mică.

Gaze reale. Gazele cu care se lucrează în practică, gazele reale, prezintă abateri de la legile gazelor ideale pentru că, în elaborarea legilor gazelor ideale, nu s-a ţinut seama de volumul propriu al moleculelor şi de interacţiunile dintre molecule.

Însuşirile gazelor reale sunt destul de bine redate de legile gazelor ideale, cu condiţia ca gazele reale să se găsească la o temperatură cât mai înaltă şi o presiune cât mai scăzută (în acest caz, moleculele sunt foarte rarefiate şi interacţiunea dintre ele poate fi neglijată).

Gazele ideale ascultă de ecuaţia de stare: $pV = RT$. Reprezentând grafic produsul pV sau raportul $\frac{pV}{RT}$, în funcţie de p, ar trebui să se obţină pentru diferite temperaturi o serie de drepte paralele cu abscisa. Reprezentând raportul $\frac{pV}{RT} = Z$ în funcţie de p, dreapta ar trebui să aibă ordonata egală cu unitatea (Z=1). Z se numeşte factor de compresibilitate sau neidealitate. Pentru gazele ideale, Z=1 iar pentru cele reale, Z este cu atât mai diferit cu cât presiunea gazului este mai mare şi temperatura mai mică (aproape de lichefiere).

Van der Waals a încercat să dea o justificare factorului de corecţie. El a considerat că, volumul în care se mişcă moleculele unui gaz V este mai mic cu o anumită valoare b (volumul inaccesibil agitaţiei termice), numită covolum. Mărimea b este corecţia referitoare la volumul propriu al moleculelor.

S-a demonstrat că b reprezintă circa de patru ori volumul propriu al moleculelor cuprinse într-un mol de gaz. Prin urmare, mărimea V din ecuaţia de stare se înlocuieşte prin mărimea (V-b) şi ecuaţia devine:

$$p(V - b) = RT.$$

A doua corecţie introdusă de van der Waals este cea a presiunii, ţinând seama de coeziunea moleculelor. Forţa de atracţie dintre molecule este dependentă de numărul de molecule din volumul V, deci de densitatea gazului. S-a demonstrat că ea este proporţională cu pătratul densităţii sau

invers proporţională cu pătratul volumului. Cum valoarea forţei de atracţie dintre molecule, numită şi presiune internă, este funcţie şi de natura particulelor care interacţionează, corecţia de presiune va fi $\frac{a}{V^2}$. Această corecţie reprezintă o forţă de atracţie a moleculelor şi se adaugă în ecuaţia de stare, care devine:

$$(p + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT\,.$$

Pentru ν moli de gaz, ecuaţia de stare a gazelor reale este:

$$[p + a(\frac{\nu}{V})^2](V - \nu b) = \nu RT\,,$$

unde a şi b sunt constante caracteristice fiecărui gaz; a şi b se modifică puţin cu temperatura şi presiunea.

Este evident că un gaz real se apropie de comportarea unui gaz ideal, numai în condiţiile în care volumul devine foarte mare (la temperatură înaltă şi presiune joasă) astfel încât mărimile $\frac{a}{V^2}$ şi b devin neglijabile.

Se consideră că nu există gaz ideal şi gaz real, ci numai stări ideale şi reale şi că ecuaţia de stare a gazelor ideale reprezintă un caz particular al ecuaţiei date de van der Waals.

11. Sisteme disperse

Sistemul dispers este imaginat ca fiind compus dintr-o substanţă, repartizată sub formă de particule mici într-o altă substanţă cu care vine în contact. După gradul de amestecare, sistemele disperse pot fi: omogene şi eterogene. Sistemul este omogen dacă are aceleaşi proprietăţi în orice punct al său sau dacă acestea variază continuu de la un punct la altul. Aşa, de exemplu, un vas umplut cu o soluţie de $CuSO_4$ constituie un sistem omogen, pentru că are aceeaşi concentraţie în orice loc al vasului. Cu alte cuvinte, sistemele disperse omogene nu prezintă suprafeţe de separare, adică componenţii sistemului formează o singură fază.

Sistemul eterogen este alcătuit din două sau mai multe componente şi prezintă salturi ale proprietăţilor în anumite locuri ale sistemului. Locurile în care se produc salturi ale proprietăţilor se numesc suprafeţe de separare iar domeniile omogene delimitate de suprafeţe de separare se numesc faze. Dacă într-o topitură de staniu se introduce o bucată de fier, acesta rămâne în stare solidă; sistemul este eterogen pentru că este format din faza lichidă (topitura) şi faza solidă (fierul), separate între ele prin suprafaţa de separare. Tot aşa, într-un pahar, uleiul şi apa formează două faze distincte.

Sistemele disperse sunt formate din: mediu de dispersie (componenta predominantă) şi fază dispersată (substanţa dispersată în mediul de dispersie). Exemple de sisteme disperse:

- gazoase – mediul de dispersie este gaz şi faza dispersată poate fi gaz, lichid sau solid

g – g aerul (80% N_2, 20% O_2)

g – l ceaţa (picături de apă dispersate în aer)

g – s fumul (particule solide dispersate în aer)

- lichide – mediul de dispersie este lichid şi faza dispersată poate fi gaz, lichid sau solid

l – g apa carbogazoasă (CO_2 dizolvat în apă la presiune)

l – l amestec alcool - apă

l – s amestec zahăr (sare) cu apă

- solide – mediul de dispersie este solid şi faza dispersată poate fi gaz, lichid sau solid

s – g H_2 absorbit pe Pd sau Pt

s – l apă în unt, geluri

s – s aliaje

Experimental s-a dovedit că proprietăţile sistemelor disperse depind foarte mult de mărimea particulelor fazei dispersate. Dacă particulele fazei dispersate sunt mai mari de 100mμ, sistemele disperse sunt instabile, adică faza dispersă se poate separa de mediul de dispersie prin operaţii de filtrare, centrifugare, decantare etc. Dacă mărimea particulelor fazei dispersate este mai mică de 1mμ, sistemele disperse sunt foarte stabile, adică faza dispersă nu se poate separa de mediul de dispersie prin nici o metodă fizică. Aceste sisteme disperse, la care gradul de dispersie a componenţilor este de ordinul de mărime al moleculelor se numesc dispersii moleculare sau soluţii. Un loc intermediar îl ocupă dispersiile coloidale sau coloizii, unde particulele fazei dispersate sunt mai mari de 1mμ, dar mai mici de 100mμ.

În cazul dispersiilor moleculare (soluţiilor), mediul de dispersie se va numi solvent sau dizolvant şi dispersatul se va numi solvat sau substanţă dizolvată. De exemplu, în soluţia de NaCl în apă, NaCl este substanţa dizolvată şi apa, solventul.

Soluţii. Solubilitate. Concentraţia soluţiilor. Soluţiile sunt amestecuri omogene de două sau mai multe substanţe. După numărul componenţilor, soluţia poate fi binară, ternară, etc.

Unele substanţe solide se dizolvă uşor, altele se dizolvă cu multă dificultate. Se pune întrebarea care este cauza care determină dizolvarea substanţelor solide? La dizolvarea unei substanţe solide concurează trei tipuri de forţe de atracţie: între ionii sau moleculele substanţei solide (energia de reţea), între moleculele solventului (legături de hidrogen sau forţe van der Waals), între ionii sau moleculele substanţei care se dizolvă şi moleculele solventului (energie de solvatare sau energie de hidratare când solventul este apa). Atunci când forţele de solvatare depăşesc celelalte forţe, substanţele se dizolvă uşor. În caz contrar, substanţele se dizolvă cu mare dificultate.

În general, când două sau mai multe substanţe se amestecă pentru a forma o soluţie, volumul soluţiei rezultate nu este egal cu suma volumelor substanţelor amestecate, ci se produce o contracţie de volum.

În funcţie de cantitatea de substanţă dizolvată, soluţiile pot fi: infinit diluate, diluate, concentrate, saturate, nesaturate şi suprasaturate. Soluţiile infinit diluate sunt soluţii care rezultă prin dizolvarea unei cantităţi infime de substanţă într-o cantitate foarte mare de solvent. Soluţiile diluate sunt soluţii care rezultă prin dizolvarea unei cantităţi mici de substanţă dizolvată în comparaţie cu cantitatea de solvent. Soluţiile concentrate sunt soluţii care rezultă prin dizolvarea unei cantităţi de substanţă de acelaşi ordin de mărime cu cantitatea de solvent. Soluţiile saturate sunt soluţii care rezultă prin dizolvarea cantităţii maxime de substanţă dizolvată într-o anumită cantitate de solvent, la o temperatură dată (această concentraţie, corespunzătoare saturării, se numeşte solubilitate). Soluţiile nesaturate sunt soluţii care

conţin o cantitate de substanţă dizolvată inferioară celei necesare saturării. Soluţiile suprasaturate sunt soluţii care conţin o cantitate mai mare de substanţă dizolvată faţă de cea necesară saturării.

Starea de suprasaturare este o stare metastabilă şi ajunge o mică acţiune din exterior pentru ca excesul de substanţă dizolvată să se separe din soluţie. De exemplu, dacă într-o soluţie saturată de NaCl se adaugă câteva grame de sare solidă, aceasta nu se mai dizolvă. Încălzind soluţia, sarea adăugată în exces se dizolvă. Rin răcirea precaută a soluţiei rezultate se poate micşora temperatura fără ca procesul de cristalizare să înceapă, astfel se obţine o soluţie suprasaturată.

Caracterul metastabil al stării soluţiei suprasaturate reiese din aceea că agitarea soluţiei, frecarea peretelui vasului cu o baghetă de sticlă sau adăugarea unui cristal mic, poate declanşa recristalizarea excesului de substanţă dizolvată şi soluţia devine saturată. Soluţia saturată poate fi considerată ca o soluţie concentrată (în cazul substanţelor uşor solubile) dar poate fi şi o soluţie foarte diluată (în cazul substanţelor greu solubile).

Concentraţia unei soluţii este o mărime definită prin cantitatea de substanţă dizolvată într-o cantitate de soluţie sau solvent. Principalele moduri de exprimare a concentraţiei unei soluţii sunt:

- concentraţia procentuală de masă (C%) – masa de substanţă dizolvată în 100g soluţie,
- concentraţia molară sau molaritatea (C_M) – numărul de moli de substanţă dizolvată în 1 litru soluţie,
- concentraţia normală sau normalitatea (C_N) – numărul de echivalenţi gram de substanţă dizolvată în 1 litru soluţie,
- titrul soluţiei (T) – masa de substanţă dizolvată în $1cm^3$ soluţie,

- concentraţia molală sau molalitatea (C_m) – numărul de moli de substanţă dizolvată în 1000g solvent,
- fracţia molară – număr de moli din fiecare component raportat la numărul total de moli din soluţie.

O soluţie are concentraţia procentuală x% dacă 100g soluţie conţin x g substanţă dizolvată şi (100-x) g solvent. Se introduc notaţiile: m_d – masa de substanţă dizolvată, $m_{solvent}$ – masa de solvent, m_s – masa de soluţie.

$$m_s = m_d + m_{solvent}$$

C – concentraţia în procente de masă a soluţiei

$$C = \frac{m_d}{m_s} \cdot 100$$

Calculele care implică o concentraţie procentuală presupun folosirea masei ca mărime dimensională în g sau kg. În cazul măsurării unor volume de soluţii, pentru a le utiliza în calcule cu concentraţii procentuale, se aplică formula densităţii soluţiilor:

$$\rho = \frac{m_s}{V_s}$$

O soluţie 1M conţine 1mol de substanţă dizolvată în 1l sau 1000 cm^3 soluţie.

$$C_M = \frac{m_d}{V_s \cdot M}$$

M – masa molară a substanţei dizolvate

O soluţie 1N conţine 1 echivalent gram (val) de substanţă dizolvată în 1l sau 1000 cm^3 soluţie.

$$C_N = \frac{m_d}{V_s \cdot E_g}$$

E_g – echivalentul gram al substanţei dizolvate

$$E_{g\,acid} = \frac{M}{\text{numar atomi de hidrogen}}$$

$$E_{g\,baza} = \frac{M}{\text{numar grupari hidroxil}}$$

$$E_{g\,saruri} = \frac{M}{\text{numar atomi de metal} \cdot \text{valenta metalului}}$$

Considerând o soluţie binară ce conţine ν_1 moli de substanţă dizolvată şi ν_2 moli de solvent, atunci fracţiile molare X_1 (substanţa dizolvată) şi X_2 (solvent) sunt:

$$x_1 = \frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2}$$

$$x_2 = \frac{\nu_2}{\nu_1 + \nu_2}$$

şi $x_1 + x_2 = 1$.

Există anumite mărimi care în cazul soluţiilor foarte diluate sunt direct proporţionale cu concentraţia solventului dar la concentraţii mai mari apar abateri de la această proporţionalitate directă. În asemenea situaţii, se foloseşte o concentraţie corectată, numită concentraţie activă sau activitate. Între activitatea a şi concentraţia C a soluţiei există relaţia:

$$a = f \cdot C$$

unde f este factorul de activitate şi este, în general, subunitar.

Solubilitatea este proprietatea substanţelor de a se dizolva într-un solvent oarecare. Din punct de vedere al solubilităţii, substanţele pot fi: uşor solubile, moderat solubile şi greu solubile. Nu se poate considera că există substanţe absolut insolubile, ci există substanţe care au coeficient de solubilitate foarte mic ($BaSO_4$, AgCl) încât practic sunt considerate insolubile.

Solubilitatea substanţelor (notată S) se determină uşor pe cale experimentală şi este egală cu numărul maxim de grame (solubilitate exprimată în grame) sau numărul maxim de moli (solubilitate molară) de substanţă care se dizolvă într-o cantitate dată de solvent sau într-un litru de soluţie.

Substanţele greu solubile se caracterizează printr-o constantă importantă, numită produs de solubilitate (notată P_S). Dacă se consideră o soluţie saturată a unei sări M_mN_n care se află în echilibru cu cristalele sale:

$$M_mN_n(s) \Leftrightarrow m\,M^{n+}(sol) + n\,N^{m-}(sol)$$

constanta de echilibru este:

$$K = \frac{[M^{n+}]^m[N^{m-}]^n}{[M_mN_n]}$$

Pentru o temperatură dată, concentraţia molară a fazei solide $\mathbf{[M_mN_n]}$ este o constantă şi atunci se include în expresia constantei de echilibru.

$$P_S = [M^{n+}]^m[N^{m-}]^n = K \cdot [M_mN_n]$$

Pentru fiecare substanţă, produsul de solubilitate se calculează în funcţie de solubilitate. Cum solubilitatea este dată de relaţiile:

$$S = \frac{1}{m} \cdot [M^{n+}] = \frac{1}{n} \cdot [N^{m-}]$$

se observă uşor că între solubilitate şi produsul de solubilitate există relaţia:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{P_S}{m^m \cdot n^n}}$$

O substanţă este cu atât mai solubilă, cu cât solubilitatea sa este mai mare şi cu atât mai insolubilă, cu cât produsul de solubilitate este mai mic.

Solubilitatea substanţelor are importanţă deosebită atât în controlul analitic al materiilor prime şi a produşilor finiţi, cât şi în alegerea diferitelor tehnologii de separare a substanţelor, în laborator sau în practica industrială.

Solubilitatea substanţelor solide depinde de natura substanţei dizolvate şi a solventului şi de temperatură. În literatura chimică există curbe de solubilitate pentru o serie de substanţe solide astfel încât pe baza analizei curbelor de solubilitate se poate determina solubilitatea substanţelor la anumite temperaturi.

Solubilitatea substanţelor lichide. Alcoolul se dizolvă în apă, dar şi invers, fenomenul se numeşte miscibilitate reciprocă. S-a constatat că lichidele care se prezintă sub formă de asociaţii moleculare prin legături de hidrogen şi care dispun de o presiune internă foarte mare, sunt miscibile între ele (apă, alcooli, glicerină, acizi carboxilici inferiori, etc.). Aceste lichide sunt nemiscibile cu lichide neasociate (benzen, toluen, ulei, etc.). Astfel, se întâlnesc:

- lichide total miscibile: apă – alcool, apă – glicerină, apă – acid acetic, benzen – toluen,
- lichide parţial miscibile: apă – eter, apă – fenol,
- lichide nemiscibile: apă – ulei, alcool – toluen.

Miscibilitatea creşte cu creşterea temperaturii. S-a constatat că două lichide parţial miscibile la o anumită temperatură, pot deveni total miscibile peste o temperatură mai ridicată, numită punct critic de miscibilitate.

Solubilitatea substanţelor gazoase. Un gaz se dizolvă într-un lichid până se atinge un echilibru de saturaţie, dependent de temperatură, presiune, compoziţia soluţiei. Nu se poate afirma că solubilitatea gazelor în lichide scade cu creşterea temperaturii. De exemplu, solubilitatea NH_3 în apă scade puternic cu creşterea temperaturii dar în cazul sistemelor N_2 - apă şi O_2 - apă

se constată că iniţial solubilitatea scade cu creşterea temperaturii, după care de la o anumită temperatură creşte cu creşterea temperaturii.

Influenţa presiunii asupra solubilităţii substanţelor gazoase este indicată de legea solubilităţii gazelor, cunoscută şi sub numele legea lui Henry. Legea lui Henry stabileşte că masa unui gaz dizolvat într-un anumit volum de solvent, la temperatură constantă, este proporţională cu presiunea parţială a gazului aflat în echilibru cu soluţia.

$$m = K \cdot p$$

K – constanta lui Henry, m – masa de gaz dizolvat, p – presiunea parţială a gazului.

Dacă există un amestec de gaze, solubilitatea fiecărui gaz este determinată de presiunea parţială a gazului care se dizolvă şi nu de presiunea totală a amestecului gazos.

$$p_i = \frac{x_i \cdot P}{100}$$

p_i - presiunea parţială a gazului i din amestecul de gaze, x_i – proporţia gazului i în amestecul de gaze, P - presiunea totală a amestecului gazos.

Proprietăţi coligative ale soluţiilor. Se numesc proprietăţi coligative ale soluţiilor acele proprietăţi care sunt proporţionale cu concentraţiile molare ale substanţelor dizolvate şi sunt independente de natura chimică a acestora. Astfel, când se dizolvă o substanţă are loc o micşorare a presiunii de vapori a soluţiei fată de solvent, o creştere a punctului de fierbere, o micşorare a punctului de îngheţare şi apariţia unei presiuni osmotice.

La dizolvarea unei substanţe nevolatile (zahăr, sare, etc.) într-un solvent (apă, alcool, eter, etc.) se constată că presiunea de vapori a soluţiei obţinute este mai mică decât a solventului pur, la aceeaşi temperatură. Pe

baza acestei constatări, Raoult a stabilit o lege potrivit căreia: „Scăderea presiunilor de vapori ai unei soluţii faţă de presiunea de vapori a solventului este direct proporţională cu fracţia molară a substanţei dizolvate”.

Notând cu p_0 presiunea de vapori a solventului, cu p presiunea de vapori a soluţiei şi cu x_2 fracţia molară a substanţei dizolvate, legea lui Raoult poate fi scrisă astfel:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = x_2 .$$

Înlocuind fracţia molară:

$$x_2 = \frac{\nu_2}{\nu_1 + \nu_2}$$

unde: $\nu_1 = \frac{m_1}{M_1}$ şi $\nu_2 = \frac{m_2}{M_2}$, în care: ν_1 şi ν_2 reprezintă numărul de moli de solvent, respectiv de substanţă dizolvată, m_1 cantitatea de solvent, a cărui masă moleculară este M_1, m_2 cantitatea de substanţă dizolvată cu masa moleculară M_2, legea lui Raoult capătă următoarea formă:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{\nu_2}{\nu_1 + \nu_2} = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} .$$

În cazul soluţiilor foarte diluate, $\nu_1 >> \nu_2$ încât ν_2 de la numitor poate fi neglijat iar legea lui Raoult devine:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{\nu_2}{\nu_1} = \frac{m_2 M_1}{m_1 M_2}$$

de unde:

$$p = p_0 (1 - \frac{m_2 M_1}{m_1 M_2}),$$

relaţie care arată că prin măsurarea scăderii presiunii de vapori a unei soluţii se poate calcula masa moleculară a substanţei dizolvate M_2, mărimile p_0, m_1, m_2 şi M_1 fiind cunoscute. Soluţiile ce se supun legii lui Raoult se

numesc soluţii ideale. Foarte puţine soluţii au comportare ideală, motiv pentru care se abat de la această lege. Totuşi, în cazul soluţiilor foarte diluate, aceste abateri sunt mici, putând fi neglijate.

Aşadar, legea lui Raoult permite să se calculeze presiunea de vapori a unei soluţii când se cunoaşte concentraţia şi presiunea de vapori a solventului şi masa moleculară a substanţei dizolvate. Scăderea presiunii de vapori a soluţiei conduce la alte două consecinţe: creşterea punctului de fierbere şi scăderea punctului de congelare (îngheţare) a soluţiilor în raport cu solventul. De studiul fierberii soluţiilor se ocupă ebulioscopia iar studiul îngheţării soluţiilor se numeşte crioscopie.

Un lichid fierbe când presiunea lui de vapori este egală cu presiunea atmosferică. Micşorarea presiunii de vapori a unei soluţii va avea drept consecinţă creşterea punctului ei de fierbere în raport cu solventul. Din această cauză, soluţiile apoase fierb la o temperatură mai mare de 100^0C. Pentru acelaşi solvent, creşterea punctului de fierbere Δt_f este proporţional cu cantitatea de substanţă dizolvată într-o anumită cantitate de solvent, adică cu concentraţia molară c a substanţei dizolvate:

$$\Delta t_f = E \cdot c .$$

Constanta ebulioscopică E reprezintă creşterea punctului de fierbere produsă la dizolvarea unui mol de substanţă în 1000g solvent. Constanta ebulioscopică nu variază cu natura substanţei dizolvate, ci numai cu natura solventului. Înlocuind concentraţia molală a soluţiei, se obţine:

$$\Delta t_f = E \cdot \frac{m_2 \cdot 1000}{m_1 \cdot M_2},$$

expresie care permite calcularea masei moleculare a substanţei dizolvate:

$$M_2 = E \cdot \frac{m_2 \cdot 1000}{m_1 \cdot \Delta t_f}.$$

Soluţiile îngheaţă la temperaturi mai coborâte decât solvenţii puri, şi anume: cu atât mai scăzute, cu cât concentraţia lor este mai mare. Ca şi în ebulioscopie, scăderea punctului de topire nu este dependentă de natura substanţei dizolvate, ci numai cu natura solventului. Depresiunea produsă de un mol de substanţă dizolvată în 1000g solvent poartă numele de constantă crioscopică (K). Pentru acelaşi solvent, scăderea punctului de topire Δt_c este proporţional cu concentraţia molară a substanţei dizolvate:

$$\Delta t_c = K \cdot c .$$

Se obţine:

$$\Delta t_c = K \cdot \frac{m_2 \cdot 1000}{m_1 \cdot M_2},$$

expresie care permite calcularea masei moleculare a substanţei dizolvate:

$$M_2 = E \cdot \frac{m_2 \cdot 1000}{m_1 \cdot \Delta t_c}.$$

Osmoza este fenomenul care se produce atunci când două soluţii de concentraţii diferite sau o soluţie şi solventul adecvat sunt separate printr-o membrană semipermeabilă, caz în care are loc o pătrundere a moleculelor de solvent prin membrană. Osmometrul constă dintr-un vas cilindric de sticlă închis la partea inferioară cu o membrană semipermeabilă şi la partea superioară legat etanş cu un tub de sticlă. Datorită osmozei, în soluţia din celula osmotică ia naştere o presiune (numită presiune osmotică) care se opune tendinţei solventului de a mai trece prin membrană. Presiunea osmotică reprezintă presiunea ce trebuie aplicată unei soluţii pentru a realiza echilibrul dintre soluţie şi solvent. Mărimea presiunii osmotice π poate fi calculată din diferenţa de înălţime h care se realizează între nivelul soluţiei din celula osmotică şi nivelul solventului:

$$\pi = \rho \cdot g \cdot h$$

unde: ρ este densitatea soluţiei şi g acceleraţia gravitaţională.

Legile presiunii osmotice au fost stabilite de van't Hoff şi afirmă că:

1. La temperatură constantă, presiunea osmotică a unei soluţii este direct proporţională cu concentraţia soluţiei:

$$\frac{\pi}{c} = \text{const.}$$

şi cum concentraţia c este invers proporţională cu volumul soluţiei V rezultă că:

$$\pi V = \text{const.}$$

analog legii Boyle-Mariotte, unde: $pV = \text{const.}$

2. La o concentraţie constantă, presiunea osmotică π a unei soluţii este direct proporţională cu temperatura soluţiei:

$$\frac{\pi}{T} = \text{const.}$$

analog cu legea lui Gay-Lussac pentru gaze: $\frac{p}{T} = \text{const.}$

Prin combinarea celor două legi ale presiunii osmotice, van't Hoff a formulat legea generală a presiunii osmotice:

$$\pi = c \cdot R \cdot T$$

în care: c - concentraţia molară a soluţiei, R - constanta generală a gazelor, T - temperatura absolută a soluţiei, lege valabilă doar pentru soluţii ideale de neelectroliţi.

Analogia cu legile gazelor ideale a condus la formularea: presiunea osmotică a unei soluţii este egală cu presiunea pe care ar exercita-o substanţa dizolvată, dacă ar fi în stare gazoasă la temperatura dată şi ar ocupa un volum egal cu cel al soluţiei.

12. Acizi şi baze

Teorii în definirea acizilor şi bazelor.

1. Teoria clasică a disociaţiei electrolitice – Arrhenius şi Ostwald

Acid – în soluţie apoasă ⇒ H^+ şi anioni (radicali acizi):

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

$$HCl\ (aq) \rightarrow H^+\ (aq) + Cl^-\ (aq)$$

Ionii H^+ se hidratează şi se formează ioni de hidroniu H_3O^+:

$$H^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+$$

Bază – în soluţie apoasă sau în topitură ⇒ ioni OH^- şi cationi:

$$BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-$$

$$NaOH\ (aq) \rightarrow Na^+\ (aq) + OH^-\ (aq)$$

Între acizi şi baze nu există nici o relaţie funcţională; reacţia acido-bazică este redusă la reacţia protonilor cu ionii hidroxid, în soluţie apoasă:

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

Inconvenient – reacţiile acido-bazice sunt limitate la mediul apos (nu se explică acest tip de reacţii în alţi solvenţi: etanol, acetonă, etc.).

2. Teoria protolitică – Bronsted şi Lowry

Acid – donor de protoni – H_2O, HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, CH_3COOH, H_3O^+, NH_4^+, HSO_4^-, HPO_4^{2-} etc.

Bază – acceptor de protoni – H_2O, NH_3, HO^-, SO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$, CH_3COO^-, $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$, etc.

Pentru fiecare acid există o bază care are un proton mai puţin (şi invers) ⇒ pereche de acid – bază conjugată ⇒ acid şi bază - relaţie funcţională:

$$H_2O + HCl \rightarrow H_3O_+ + Cl^-$$

$$B_1 \quad A_2 \quad A_1 \quad B_2$$

B_1 şi A_1, respectiv A_2 şi B_2 sunt perechi acid - bază conjugată.

Substanţe amfotere (amfoliţi) - în funcţie de partenerul de reacţie, reacţionează sau ca acizi, sau ca baze: H_2O, HSO_4^-, $H_2PO_4^{2-}$, HPO_4^-, $Be(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Cr(OH)_3$, etc.

$$HPO_4^{2-} + H\text{-}OH \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H_3O^+ \qquad K_a=4{,}8\cdot10^{-18}$$

A_1 B_2 B_1 A_2

$$HPO_4^{2-} + H\text{-}OH \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^- \qquad K_b=1{,}6\cdot10^{-7}$$

B_1 A_2 A_1 B_2

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

B_1 A_2 A_1 B_2

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}(aq) + H_3O^+(aq)$$

A_1 B_2 B_1 A_2

$$Zn(OH)_2 + 2HCl \rightleftharpoons ZnCl_2 + 2H\text{-}OH$$

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH \rightleftharpoons Na_2[Zn(OH)_4]$$

Cu cât un acid Bronsted este mai slab, cu atât baza sa conjugată este mai tare (şi invers).

Acizii, bazele şi amfoliţii sunt protoliţi. Reacţiile cu schimb de protoni sunt reacţii protolitice.

3. Teoria electronică – Lewis

Acid (A.L.) – acceptori de perechi de electroni – BF_3, $BeCl_2$, $AlCl_3$, H^+, Ag^+, Cu^{2+}, Fe^{3+}, etc. Bază (B.L.) – donori de perechi de electroni – H_2O, NH_3, OH^-, H^-, F^-, etc.

Reacţie acid – bază Lewis $\Rightarrow$ aduct Lewis:

$$H^+ + :NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+$$

A.L. B.L. Aduct Lewis

B.B. Acid Bronsted

$$BF_3 + :NH_3 \rightleftharpoons F_3B^{(-)} \leftarrow NH_3^{(+)}$$

A.L. B.L. Aduct Lewis

Reacţie acid – bază Lewis ⇒ formarea combinaţiilor complexe ⇒ ion (atom) central, generator de complex – A.L., ligand – B.L.:

$$Ag^+ + 2\ :NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+$$

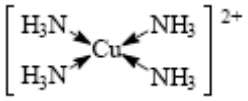
$$[H_3N \rightarrow Ag^+ \leftarrow NH_3]^+$$

$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

Ag^+, Cu^{2+}, Fe^{3+} = generator de complex = acid Lewis

$:NH_3$, $H_2O:$ = ligand = bază Lewis

$[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ - complecşi metalici (aducţi Lewis)



Reacţie acid – bază Lewis ⇒ reacţii de oxido-reducere ⇒ oxidantul = A.L., reducătorul = B.L.:

$$Mg^0 + H_2^+SO_4 \rightarrow Mg^{2+}SO_4 + H_20$$

Red.1 Ox.2 Ox.1 Red.2

Clasificarea acizilor şi bazelor. Acizii se clasifică după mai multe criterii: sarcină electrică, tărie, prezenţa sau absenţa atomilor de hidrogen în moleculă, conţinutul sau absenţa atomilor de oxigen în moleculă.

După sarcina electrică, se întâlnesc: acizi neutri: HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, CH_3COOH, acizi cationici: H_3O^+, NH_4^+, acizi anionici: HSO_4^-, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}.

După tărie, în funcţie de natura acidului şi a solventului, se întâlnesc: acizi tari, acizi de tărie medie şi acizi slabi (K_a şi pK_a).

După prezenţa sau absenţa atomilor de hidrogen în moleculă, se întâlnesc: acizi aprotici şi acizi protici. Acizii protici se clasifică, după numărul de atomi de hidrogen ionizabili, în:

- acizi monoprotici: HCl, HNO_3, CH_3COOH, etc.,

- acizi diprotici: H_2S, H_2SO_4, etc.

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons HSO_4^- + H_3O^+ \qquad K_{a1}$$

$$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3O^+ \qquad K_{a2}$$

- acizi triprotici: H_3PO_4, etc.

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_3O^+ \qquad K_{a1}$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O_+ \qquad K_{a2}$$

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H_3O^+ \qquad K_{a3}$$

- acizi poliprotici: H_4SiO_4, etc.

Acizii poliprotici disociază în etape (trepte) caracterizate fiecare prin constante parţiale de aciditate: $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$ .....

După conţinutul sau absenţa atomilor de oxigen se întâlnesc: hidracizi (H_mE_n): HF, HCl, HBr, HI, H_2S, etc. şi oxoacizi (H_xEO_y): HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4, etc. Oxoacizii se clasifică în: oxoacizi simpli (H ionizabil legat de atomul central E prin intermediul unui atom de O $\Rightarrow$ H-O-E), poliacizi (polioxoacizi, piroacizi, izopoliacizi, heteropoliacizi), peroxoacizi şi aquacizi. Stabilitatea şi tendinţa de condensare a oxoacizilor variază invers proporţional cu tăria lor. Polioxoacizi – atomul central E este legat de alţi atomi de acelaşi tip: H_2SnO_6 = acizi politionci $\Rightarrow$ acidul tetrationic, $H_2S_4O_6$. Piroacizi – acizi condensaţi, se obţin prin condensarea a două sau mai multe molecule de oxoacizi care elimină molecule de apă $\Rightarrow$ formarea de legături E – O – E:

$H_{n-2}B_nO_{2n-1}$:

$$n\ H_3BO_3 \rightarrow (HBO_2)_n + nH_2O$$

acid boric acid metaboric

$$4\ H_3BO_3 \rightarrow H_2B_4O_7 + 5H_2O$$

acid boric acid tetraboric

$H_{2n+2}Si_nO_{3n+1}$:

$$n\ H_4SiO_4 \rightarrow (H_2SiO_3)_n + nH_2O$$

acid o-silicic acid metasilicic

$$2\ H_4SiO_4 \rightarrow H_6Si_2O_7 + H_2O$$

acid o-silicic acid disilicic

$H_{n+2}P_nO_{3n+1}$:

$$n\ H_3PO_4 \rightarrow (HPO_3)_n + nH_2O$$

acid o-fosforic acid metafosforic

$$2\ H_3PO_4 \rightarrow H_4P_2O_7 + H_2O$$

acid o-fosforic acid difosforic

Izopoliacizi – $Mo_4O_{13}^{2-}$, $V_{10}O_{28}^{6-}$ rezultaţi prin condensarea intermoleculară a ionilor MoO_4^{2-}(molibdat), VO_4^{2-} (vanadat).

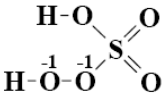
Heteropoliacizii provin de la acidul ipotetic $H_{12-n}E_nO_6$, unde E poate fi: B, Si, Ge, P, As la n=N.O. maxim iar atomii de O sunt înlocuiţi de anioni:WO_4^{2-}, $W_2O_7^{2-}$, MoO_4^{2-}, $Mo_2O_7^{2-}$.

$$H_7[P^{+5}(Mo_2O_7)_6] \Rightarrow \text{sarea } (NH_4)_3H_4[P^{+5}(Mo_2O_7)_6]$$

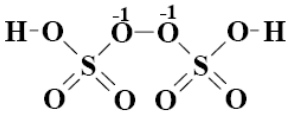
acid fosfomolibdenic fosfomolibdat de amoniu

Peroxoacizi – au în moleculă grupe peroxidice (O_2^{2-}).

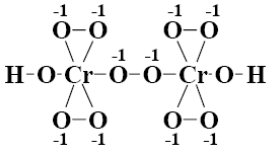
H_2SO_5 – acid peroxosulfuric (acidul lui Caro):



$H_2S_2O_8$ – acid peroxodisulfuric:



$H_2Cr_2O_{12}$ – acid peroxocromic:



În aquacizi, hidrogenul acidului aparţine unei molecule de apă coordinată la ionul metalic central:

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}(aq) + H_3O^+(aq)$$

Bazele se clasifică astfel:

• după natura lor – conţin sau nu ionul OH^- sau gruparea hidroxil bazică:

- hidroxizi bazici: KOH, $Ca(OH)_2$, etc. sau amfoteri: $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, etc.
- oxihidroxizi: AlO(OH), FeO(OH), etc.,
- săruri bazice: hidroxosăruri: $PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, săruri de bismutil $(BiO)^+$ sau stibil $(SbO)^+$: $(BiO)NO_3$, (SbO)Cl,
- baze aminate sau alte baze care nu conţin ionul OH^- sau gruparea hidroxil bazică: $CH_3–NH_2$, C_5H_5N, CO_3^{2-}, etc.

• după sarcina electrică:

- baze neutre: NH_3, C_5H_5N, NaOH, $Mg(OH)_2$, $Cr(OH)_3$, etc.,
- baze cationice: $H_2N–NH_3^+$, $C_5H_5NH^+$, etc.,
- baze anionice: Cl^-, OH^-, HCO_3^-, $H_2PO_4^-$, etc.

• după numărul protonilor acceptaţi:

- baze monoacide: NH_3, LiOH, C_5H_5N, Cl^-, etc.,
- baze diacide: $Be(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, SO_4^{2-}, etc.,
- baze triacide: $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, PO_4^{3-}, etc.

Parametrii de apreciere a tăriei acizilor şi bazelor.

1) Grad de disociere (ionizare), α, este definit ca:

$$\alpha = \frac{N^I}{N} \leq 1$$

unde: N^I – numărul de molecule de acid (bază) disociate, N – numărul total de molecule din soluţie.

Se respectă legea diluţiei (Ostwald). Electrolitul este substanţă care disociază în ioni în soluţie sau topitură, realizând prin aceşti ioni mobili

transportul de sarcini electrice. Conductibilitatea electrică a soluţiilor de electroliţi este condiţionată de deplasarea ionilor în câmp electric.

Disocierea unui electrolit - acid sau bază - slab de tipul MA:

$$MA \rightleftharpoons M^{n+} + A^{n-}$$

$$K_c = \frac{[M^{n+}][A^{n-}]}{[MA]}$$

Dacă concentraţia iniţială a electrolitului slab este c, atunci concentraţiile la echilibru sunt $[M^{n+}]=[A^{n-}]=\alpha \cdot c$ şi $[MA]=(1-\alpha)\cdot c$ şi constanta de disociere, K_d este:

$$K_d = \frac{[M^{n+}][A^{n-}]}{[MA]} = \frac{\alpha^2 \cdot c^2}{(1-\alpha)\cdot c} = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1-\alpha}$$

Pentru electroliţi slabi, α are valoare foarte mică, adică $1-\alpha \approx 1$ şi constanta de disociere devine:

$$K_d=\alpha^2 \cdot c$$

În aceste condiţii, gradul de ionizare variază invers proporţional cu concentraţia şi direct proporţional cu diluţia:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{c}} = \sqrt{K_d \cdot V}$$

2) Procentul de disociere (ionizare), P_{dis}, reprezintă proporţia dintr-un acid sau dintr-o bază care după reacţia cu apa se află în stare protolizată, raportat la concentraţia iniţială:

$$P_{dis}\% = \alpha \cdot 100$$

În funcţie de gradul şi procentul de disociere, electroliţii (acid sau bază) se clasifică astfel:

Tăria acidului/bazei	Grad de disociere, α	Procent de disociere, p_{dis}
tare	$\alpha > 0,5$	$p_{dis} > 50\%$
mediu	$0,01 < \alpha < 0,5$	$1\% < p_{dis} < 50\%$
slab	$\alpha < 0,01$	$p_{dis} < 1\%$

3) Constanta de aciditate (K_a), constanta de bazicitate (K_b). Constanta de aciditate (constanta de ionizare acidă) reprezintă constanta de echilibru în funcţie de concentraţie K_c pentru reacţia cu transfer de H^+ dintre acid şi apă:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$$

$$K_c = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA][H_2O]} \Rightarrow K_a = K_c \cdot [H_2O] = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

şi este o mărime caracteristică fiecărui acid, dependentă de temperatură.

Constanta de bazicitate (constanta de ionizare bazică) reprezintă constanta de echilibru în funcţie de concentraţie K_c pentru reacţia cu transfer de H^+ dintre bază şi apă:

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$$

$$K_c = \frac{[BH^+][HO^-]}{[B][H_2O]} \Rightarrow K_b = K_c \cdot [H_2O] = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

şi este o mărime caracteristică fiecărei bazei, dependentă de temperatură.

Valorile K_a, respectiv K_b, cresc cu creşterea temperaturii. Exponentul de aciditate (pK_a) reprezintă logaritmul zecimal cu semn minus al valorii numerice a constantei de aciditate:

$$pK_a = -\lg K_a$$

Similar, exponentul de bazicitate (pK_b) reprezintă logaritmul zecimal cu semn minus al valorii numerice a constantei de bazicitate:

$$pK_b = -\lg K_b$$

Echilibrul de autoprotoliză a apei se scrie:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$$

Se introduc mărimile:

- constanta de autoprotoliză:

$$K_c = \frac{[H_3O^+][HO^-]}{[H_2O]^2}$$

- produs ionic al apei (apa pură la 25^0C):

$$K_c \cdot [H_2O]^2 = [H^+] \cdot [OH^-] = K_w = 10^{-14} mol^2/l^2$$

- exponent de hidrogen (pH) - reprezintă antilogaritmul concentraţiei ionilor de hidroniu:

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

- exponent de hidroxil (pOH) - reprezintă antilogaritmul concentraţiei ionilor de hidroxid:

$$pOH = -\log[OH^-]$$

În apa pură:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \text{ioni gram/l}$$

$$pH + pOH = 14$$

$$pH = pOH = 7$$

Pentru un acid şi baza lui conjugată, relaţiile între K_a şi K_b, respectiv pK_a şi pK_b sunt:

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

$$pK_a + pK_b = 14$$

În soluţii apoase, concentraţia acizilor şi bazelor variază în intervalul $1–10^{-14}$ioni-g/l.

pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
C_{acid}	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
$C_{bază}$	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1
	soluţie acidă							soluţie neutră				soluţie bazică			

Un acid tare (bază tare) este ionizat(ă) total în apă:

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

$$KOH \rightarrow K^+ + OH^-$$

Pentru acizi tari: $pH = -\lg[H^+] = -\lg C_{acid}$.

Pentru baze tari: $pOH = -lg[OH^-] = -lgC_{bază}$.

$$pH = 14 - pOH = 14 + lg[OH^-] = 14 + lgC_{bază}$$

Un acid slab (bază slabă) este ionizat(ă) parţial în apă:

$$AcOH + H_2O \rightleftharpoons AcO^- + H_3O^+$$

unde $AcOH = CH_3COOH$ şi $AcO^- = CH_3COO^-$.

Constanta de echilibru este:

$$K_c = \frac{[H_3O^+][AcO^-]}{[AcOH][H_2O]}$$

şi:

$$K_a = K_c \cdot [H_2O] = \frac{[AcO^-][H_3O^+]}{[AcOH]} = 1{,}75 \cdot 10^{-5} \text{moli/l}.$$

Dacă notăm cu c, concentraţia iniţială a AcOH, atunci la echilibru:

$$[AcOH] = c - [H_3O^+]$$

şi:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c - [H_3O^+]}.$$

Se obţine ecuaţia:

$$[H_3O^+]^2 + K_a[H_3O^+] - K_a \cdot C = 0$$

a cărei soluţie (acceptată ca valoare pozitivă) este:

$$[H_3O^+] = -\frac{K_a}{2} + \sqrt{\frac{K_a^{\,2}}{4} + K_a \cdot c}\,.$$

Pentru acizi slabi (cu $K_a < 10^{-5}$), $[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot c}$.

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

Constanta de echilibru este:

$$K_c = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H_2O]}$$

şi:

$$K_b = K_c \cdot [H_2O] = \frac{[OH^-][NH_4^+]}{[NH_3]}.$$

Dacă notăm cu c, concentraţia iniţială a bazei, atunci la echilibru:

$$[NH_3] = c - [OH^-]$$

şi:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c - [OH^-]}.$$

Se obţine ecuaţia:

$$[OH^-]^2 + K_b[OH^-] - K_b \cdot C = 0$$

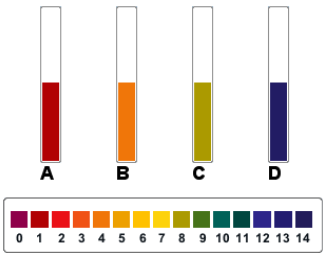
a cărei soluţie (acceptată ca valoare pozitivă) este:

$$[OH^-] = -\frac{K_b}{2} + \sqrt{\frac{K_b^{\ 2}}{4} + K_b \cdot c}\ .$$

Pentru baze slabe (cu $K_b < 10^{-5}$), $[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot c}$.

Măsurarea pH-ului unei soluţii - se face cu:

• hârtie indicator, hârtie impregnată cu substanţe a căror culoare se modifică în funcţie de concentraţia în ioni de H_3O^+ a mediului (este suficient să impregnăm hârtia indicator cu una sau două picături din soluţia cu pH necunoscut şi apoi să comparăm culoarea hârtiei cu scala de pH (cu care fiecare tip de hârtie indicator este prevăzută):



harta culorilor

• cu soluţii de indicatori acido-bazici de culoare (substanţe organice care pot exista în două forme, acid – bază conjugată, forme deosebite prin culoare; aceste substanţe organice îşi schimbă culoarea în funcţie de pH-ul soluţiei).

$$HIn + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In^-$$

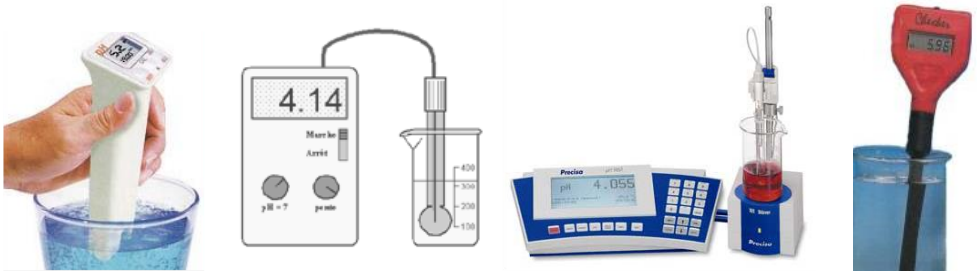
forma acidă a indicatorului — forma bazică a indicatorului

Domeniul de pH în care are loc schimbarea culorii indicatorului se numeşte interval de viraj sau domeniu de viraj.

Indicator	Culoarea la început	Culoarea la sfârşit	Domeniul de viraj
Alabastru de timol	roşu	galben	1,2 ÷ 4,8
Metiloranj	roşu	galben	3,1 ÷ 4,4
Roşu de metil	roşu	galben	4,4 ÷ 6,2
Albastru de bromtimol	galben	albastru	6 ÷ 7,6
Fenolftaleina	incolor	roşu carmin	8,2 ÷ 10
Galben de alizarină	galben	violet	10,1 ÷ 12,1

Fenolftaleina este incoloră în intervalul de pH=0÷8,1; roz-violet deschis în intervalul de pH=8,2÷10 şi violet în intervalul de pH=10,1÷14. Indicatorul metiloranj este roz-roşu în intervalul de pH=0÷3,1, portocaliu în intervalul de pH=3,1÷4,4 şi galben în intervalul de pH=4,4÷14.

pH-metrul este aparat utilizat pentru determinarea pH-ului soluţiilor.



pH-metrul este format din două părţi: un electrod care se introduce direct în soluţia a cărui pH se va determina şi un voltmetru prevăzut cu un ecran cu

scală gradată care indică direct unităţile de pH ale mediului în care se află electrodul.

Influenţa solventului asupra tăriei acizilor şi bazelor. Solventul influenţează forţa de atracţie dintre ioni, aceasta depinzând de constanta dielectrică ε a solventului.

Tăria acizilor şi bazelor ⇒ compoziţia lor chimică (natura A şi B) şi a solventului: un acid tare cedează mai uşor protoni, solventului decât un acid slab, o bază tare acceptă mai uşor protoni de la solvent decât o bază slabă.

În funcţie de afinitatea pentru H^+, solvenţii se clasifică în:

- solvenţi aprotici – nu cedează şi nu acceptă H^+ (benzen, ciclohexan),
- solvenţi protogeni – cedează uşor H^+ (HF, H_2SO_4),
- solvenţi protofili – acceptă uşor H^+ (NH_3, C_5H_5N (piridina), etc.).

Apa este un solvent ionizant privilegiat. Majoritatea acizilor/bazelor tari sunt total disociaţi în apă şi parţial disociaţi în alţi solvenţi:

$$HClO_4 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + ClO_4^-$$

$$HClO_4 + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + ClO_4^-$$

Aşadar, apa are efect nivelator, manifestat în cazul tuturor acizilor mai tari ca ionul de hidroniu H_3O^+, aducându-i sub aciditatea ionului H_3O^+, care este cel mai tare acid în soluţie apoasă (nu se poate diferenţia tăria acizilor HBr şi HI în apă; în solvenţi mai puţin bazici - acid acetic - se constată ca HI este mai tare decât HBr). Apa îşi manifestă efectul nivelator şi în cazul bazelor, ionul OH^- fiind cea mai tare bază în soluţie apoasă.

Tăria oxoacizilor simpli, $EO_m(OH)_n$ după Pauling. Pentru aprecierea tăriei oxoacizilor simpli, de tipul H_nEO_{m+n}, se aplică formula generală de scriere dată de Pauling, $EO_m(OH)_n$, şi corespondenţa între valorile numărului de atomi de oxigen (m) legaţi de atomul central E, dar

nelegaţi de atomi de hidrogen şi valorile aproximative ale constantelor de aciditate şi exponenţilor de aciditate.

Acizi foarte slabi	Acizi de tărie medie	Acizi tari	Acizi foarte tari
m = 0	m = 1	m = 2	m = 3
$K_a = 10^{-7}$	$K_a = 10^{-2}$	$K_a = 10^{3}$	$K_a = 10^{8}$
$pK_a = 7$	$pK_a = 2$	$pK_a = -3$	$pK_a = -8$
H_3BO_3 H_4SiO_4	H_3PO_4 H_2SO_3	HNO_3 H_2SO_4	$HClO_4$

Între electronegativitatea elementelor şi caracterul acido-bazic al compuşilor lor există o dependenţă: în perioadă, aciditatea compuşilor creşte cu scăderea electronegativităţii iar în grupă, caracterul acid al compuşilor creşte cu creşterea electronegativităţii elementului.

Reacţii generale ale acizilor şi bazelor.

Reacţii de obţinere a acizilor:

1. Sinteza din elemente:

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$$

2. Reacţia oxizilor acizi cu apa:

$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$$

3. Oxidarea substanţelor simple:

$$3\ P + 5\ HNO_3\ conc + 2\ H_2O \rightarrow 3\ H_3PO_4 + 5\ NO$$

4. Reacţia sărurilor cu acizi tari:

$$FeS + 2\ HCl \rightarrow H_2S \uparrow + FeCl_2$$

Reacţii de obţinere a bazelor:

1. Reacţia metalelor reactive cu apa:

$$2\ Na + 2\ H\text{-}OH \rightarrow 2\ NaOH + H_2$$

2. Reacţia oxizilor bazici cu apa:

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

3. Reacţia sărurilor cu baze tari:

$$CuSO_4 + 2\ NaOH \rightarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$

4. Electroliza soluţiilor sărurilor metalelor active:

$$2\ KCl + 2\ H_2O \xrightarrow{electroliza} 2\ KOH + H_2\uparrow + Cl_2\uparrow$$

Principii generale de reacţie ale acizilor:

- Reacţia acizilor cu metalele depinde de natura şi concentraţia acidului şi de reactivitatea metalului (potenţialul standard de reducere, respectiv poziţia metalului în seria activităţii chimice).

Seria de reactivitate a metalelor:

K Ba Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Ni Sn Pb H Cu Bi Sb Hg Ag Pt Au →

scade caracterul electropozitiv al metalului

scade reactivitatea chimică a metalului

scade caracterul reducător al metalului

K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Ni, Sn, Pb sunt metale active care în reacţie cu apă sau acizi diluaţi conduc la degajare de H_2. Cu, Bi, Sb, Hg, Ag, Pt, Au sunt metale puţin reactive, nobile care nu degajă H_2 în reacţie cu apa şi acizii.

- Un acid tare scoate din sărurile sale un acid mai slab.
- Un acid slab scoate din sărurile sale un acid mai tare decât el dacă reacţia devine totală (se formează un gaz sau se formează un compus greu solubil în mediul de reacţie).
- Prin condensarea intermoleculară a unor oxoacizi se pot forma heteropoliacizi.

Reacţia dintre acid şi metal depinde de natura şi concentraţia acidului, de reactivitatea metalului (potenţialul standard de reducere).

Metalele situate înaintea hidrogenului în seria de reactivitate Volta reacţionează cu toţi acizii (chiar cu acizi diluaţi), cu formare de săruri şi degajare de H_2:

$$2\ Na + 2\ HCl \rightarrow 2\ NaCl + H_2$$

$$Mg + 2\ HNO_3 \rightarrow Mg(NO_3)_2 + H_2$$

$$2\ Na + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2$$

Metalele situate imediat după hidrogen (Cu, Hg, Ag) reacţionează numai cu acizii cu caracter oxidant (HNO_3 şi H_2SO_4 concentrat) cu formare de săruri, oxid al nemetalului (NO sau SO_2) şi H_2O:

$$3\ Cu + 8\ HNO_3 \rightarrow 3\ Cu(NO_3)_2 + 2\ NO + 4\ H_2O$$

$$3\ Ag + 4\ HNO_3 \rightarrow 3\ AgNO_3 + NO + 2\ H_2O$$

$$Cu + 2\ H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2\ H_2O$$

$$2\ Ag + 2\ H_2SO_4 \rightarrow Ag_2SO_4 + SO_2 + 2\ H_2O$$

Metalele situate la sfârşitul seriei Volta (Pt, Au) nu reacţionează cu acizii, ele reacţionează cu apa regală (amestec de circa trei părţi HCl concentrat şi o parte HNO_3 concentrat). Se formează acidul cloroauric $H[AuCl_4]$, respectiv acidul cloroplatinic $H_2[PtCl_6]$.

$$Au + 4HCl + HNO_3 \rightarrow H[AuCl_4] + NO + 2\ H_2O$$

$$3\ Pt + 18\ HCl + 4\ HNO_3 \rightarrow 3\ H_2[PtCl_6] + 4\ NO + 8\ H_2O$$

Acizii concentraţi cu caracter oxidant reacţionează cu nemetale cu formare de oxizi de nemetale şi apă:

$$C + 2\ H_2SO_4\ conc \rightarrow CO_2 + 2\ SO_2 + 2\ H_2O$$

Acizii reacţionează cu oxizii metalici (bazici sau amfoteri) cu formare de sare + apă:

$$CaO + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2O$$

$$Cr_2O_3 + 3\ H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3\ H_2O$$

Acizii reacţionează cu bazele (reacţie de neutralizare) şi se formează sare şi apă:

$$2\ Al(OH)_3 + 3\ H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 6\ H_2O$$

Acizii reacţionează cu unele săruri: un acid tare scoate din sărurile sale un acid mai slab:

$$Na_2CO_3 + H_2SO_4 \rightarrow\ Na_2SO_4 + H_2CO_3$$

şi un acid slab scoate din sărurile sale un acid mai tare decât el dacă reacţia devine totală:

$$CuSO_4 + H_2S \rightarrow\ CuS\uparrow + H_2SO_4$$

Principii generale de reacţie ale bazelor:

- Reacţia bazelor cu metalele şi nemetalele depinde de natura şi concentraţia bazei (reacţionează mai ales bazele tari), de reactivitatea metalului (potenţialul standard de reducere, respectiv poziţia metalului în seria activităţii chimice), respectiv de reactivitatea nemetalului.
- O bază tare scoate din sărurile sale o bază mai slabă.

Bazele reacţionează cu metale:

Bază tare + metal + apă $\rightarrow$ hidroxocomplex şi H_2

$$Zn + 2\ NaOH + 2\ H\text{-}OH \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$$

Bazele reacţionează cu nemetale:

$$Cl_2 + NaOH \rightarrow NaClO + NaCl + H_2O$$

Bazele reacţionează cu oxizi nemetalici (acizi sau amfoteri) şi se formează sare (sau complex) şi apă:

$$2\ NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3$$

$$2\ NaOH + MnO_2 \rightarrow Na_2MnO_3 + H_2O$$

$$NaOH + ZnO + H\text{-}OH \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4]$$

Bazele reacţionează cu acizi (reacţie de neutralizare) şi se formează sare şi apă:

$$NaOH + H_3PO_4 \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$$

Bazele reacţionează cu săruri: o bază tare scoate din sărurile sale o bază mai slabă:

$$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NaCl + NH_4OH$$

$$AlCl_3 + 3\ KOH \rightarrow Al(OH)_3 + 3\ KCl$$

Reacţii de hidroliză a sărurilor. Unele săruri, deşi neutre (Na_2CO_3, $(NH_4)_2S$, $AlCl_3$, KNO_3 etc.) formează la dizolvare în apă soluţii cu caracter acid sau bazic:

$$\underset{\text{acid}}{HA} + \underset{\text{bază}}{BOH} \underset{\text{hidroliză}}{\overset{\text{neutralizare}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{sare}}{A} + \underset{\text{apă}}{HOH}$$

Hidroliza (disocierea hidrolitică) este procesul chimic invers neutralizării prin care moleculele sau ionii unei sări reacţionează cu moleculele de apă şi cu ionii apei (ioni H_3O^+ şi OH^-, rezultaţi în concentraţie mică, 10^{-7}ioni-g/l, prin ionizarea reversibilă a apei).

Pentru ca o sare să hidrolizeze este necesar ca ea să îndeplinească următoarele condiţii:

• să fie solubilă în apă şi disociată în ioni,

• să provină din neutralizarea unui acid tare cu o bază slabă, a unui acid slab cu o bază slabă sau unui acid slab cu o bază tare,

Sărurile provenite din neutralizarea unui acid tare cu o bază tare ionizează total, formând soluţii apoase neutre, practic nu hidrolizează:

$$\underset{\text{acid tare}}{(H^+ + A^-)} + \underset{\text{bază tare}}{(B^+ + OH^-)} \underset{\text{hidroliză}}{\overset{\text{neutralizare}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{sare}}{(C^+ + A^-)} + H_2O \qquad pH \sim 7$$

Soluţiile apoase ale sărurilor hidrolizate au caracter acid sau bazic deoarece acidul tare sau baza tare rezultate ionizează (disociază) complet iar acidul slab sau baza slabă ionizează în măsură mai mică (sunt puţin disociate) în soluţii apoase. Dacă între gradul de ionizare în apă a acidului slab şi al bazei slabe care rezultă prin hidroliză există o diferenţă are loc o variaţie a concentraţiei ionilor de hidroniu [H_3O^+] sau hidroxid [OH^-], respectiv o variaţie a pH-ului.

Reacţia de hidroliză a unei sări este determinată de modul de acţiune a ionilor sării asupra moleculelor de apă:

• toţi ionii aflaţi în soluţie apoasă se hidratează, se înconjoară cu molecule de apă ca rezultat al atracţiei electrostatice dintre ion şi dipolul apei,

• numărul moleculelor de apă de hidratare variază de la ion la ion: unii ioni rămân hidrataţi în soluţie, alţii reacţionează cu moleculele de apă de hidratare, rezultând ioni H_3O^+ şi OH^-, care conferă soluţiilor respective caracter acid sau bazic.

Ionii în funcţie de comportarea faţă de apă se clasifică în:

1. anioni şi cationi care rămân hidrataţi în soluţie. Anionii sunt baze Brönsted (acceptori de protoni) mai slabe decât apa (nu pot deprotona moleculele de apă); sunt baze conjugate acizilor tari; nu reacţionează cu apa. Cationii au sarcină mică şi volum mare, deci posibilitate de polarizare mică, menţin moleculele de apă numai asociate, fiind simplu hidrataţi; sunt ioni ai metalelor alcaline şi alcalino-pământoase (în măsură mai mică: Li^+, Be^{2+}, Mg^{2+}), ioni ai lantanidelor şi actinidelor.

2. anioni care reacţionează cu apa şi formează ioni OH^- - sunt baze Brönsted mai puternice decât apa, bazele conjugate acizilor slabi, care acceptă protoni de la moleculele de apă în soluţie, formându-se ioni OH^-, care îi conferă caracter bazic:

$$F^- + H_2O(l) \rightleftharpoons HF(aq) + HO^- \qquad K_b = 1{,}5 \cdot 10^{-11}$$

$$S^{2-} + H_2O(l) \rightleftharpoons HS^-(aq) + HO^- \qquad K_b = 3 \cdot 10^{-2}$$

3. cationi care reacţionează cu apa şi formează ioni H_3O^+ - sunt acizi Brönsted mai puternici ca apa, acizii conjugaţi bazelor slabi → apa este acceptorul de protoni (baza Brönsted):

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ \qquad K_a = 6{,}3 \cdot 10^{-10}$$

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Al(H_2O)_5(HO)]^{2+} + H_3O^+ \qquad K_a = 1{,}4 \cdot 10^{-5}$$

În cazul unui cation metalic hidratat, caracterul acid al soluţiei se datorează unui proton provenit dintr-o moleculă de apă disociată. Sunt cationi cu acţiune polarizantă mare (valoare mare a raportului sarcină/rază): $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ ...

Reacţiile de hidroliză sunt reacţiile ionilor cu apa ce conduc la soluţii acide sau bazice, care conţin fie ioni H_3O^+, fie ioni OH^-, precum şi specia conjugată (acid sau bază) ionului respectiv.

După proprietăţile acido-bazice ale soluţiilor, sărurile se clasifică în:

1. Săruri ale cationilor şi anionilor care nu reacţionează cu apa → soluţiile lor apoase sunt neutre,

2. Săruri ale anionilor care sunt baze mai tari decât apa şi ale cationilor care nu reacţionează cu apa → soluţiile lor apoase sunt bazice,

3. Săruri ale ionului amoniu sau ale cationilor hidrataţi care sunt acizi mai tari decât apa şi ale anionilor care nu reacţionează cu apa → soluţiile lor apoase sunt acide,

4. Săruri care conţin cation (acid conjugat al unei baze slabe) şi anion (bază conjugată al unui acid slab) → soluţiile lor apoase sunt aproximativ neutre.

Gradul de hidroliză (α) reprezintă fracţiunea hidrolizată din cantitatea totală de sare dizolvată până la stabilirea echilibrului din sistemul de hidroliză (raportul dintre cantitatea de sare hidrolizată şi cantitatea totală

de sare dizolvată). Gradul de hidroliză creşte cu atât mai mult cu cât temperatura este mai ridicată şi cu cât produşii de hidroliză sunt mai slab ionizaţi, mai volatili sau mai greu solubili.

Tipul sării	Exemple	Comentarii	pH-ul soluţiei
cationul - acidul conjugat unei baze tari; anionul - baza conjugată unui acid tare	KCl, KNO_3, NaCl, NaI	nici unul nu acţionează ca acid sau bază	neutru
cationul - acidul conjugat unei baze tari; anionul - baza conjugată unui acid slab	CH_3COONa, KCN, NaF	anionul acţionează ca o bază; cationul nu are efect asupra pH	bazic
cationul - acidul conjugat unei baze slabe; anionul - baza conjugată unui acid tare	NH_4Cl, NH_4NO_3	cationul acţionează ca un acid; baza nu are efect asupra pH	acid
cationul - acidul conjugat unei baze tari; anionul - baza conjugată unui acid poliprotic	$NaHCO_3$, NaH_2PO_4	cationul nu are efect asupra pH; anionul acţionează ca un acid/ o bază	acid ($K_a>K_b$) bazic ($K_a<K_b$) neutru ($K_a=K_b$)
pentru aceeaşi specie cationul - ion metalic cu sarcină mare; anionul - baza conjugată unui acid tare	$Al(NO_3)_3$, $FeCl_3$	cationul hidratat acţionează ca un acid; anionul nu are efect asupra pH	acid
cationul - acidul conjugat unei baze slabe; anionul - baza conjugată unui acid slab	$CH_3COO\ NH_4$, NH_4CN	cationul acţionează ca un acid; anionul acţionează ca o bază	acid ($K_a>K_b$) bazic ($K_a<K_b$) neutru ($K_a=K_b$)
Anioni care rămân hidrataţi: ClO_4^-, I^-, Br^-, Cl^-, ClO_3^-, NO_3^-	Sărurile dau soluţii neutre: NaCl, $CaCl_2$, KNO_3	Sărurile dau soluţii acide: NH_4Cl, NH_4NO_3, $AlCl_3$	
Anioni care reacţionează cu apa dând HO^-: NO_2^-, F^-, CH_3COO^-, HCO_3^-, CO_3^{2-}, CN^-, S^{2-}, PO_4^{3-}	Sărurile dau soluţii alcaline: $(CH_3COO)_2Ba$, K_2CO_3, NaF, KCN	Soluţiile sunt neutre, slab acide sau slab alcaline: CH_3COONH_4, NH_4NO_2, NH_4CN	

Constanta de hidroliză (K_h) se exprimă în funcţie de produsul ionic al apei (K_w), de constanta de aciditate a acidului slab (K_a), respectiv

constanta de bazicitate a bazei slabe (K_b), din care provine sarea care hidrolizează.

Hidroliza sărurilor provenite de la acizi tari şi baze slabe (hidoliză acidă):

$$NH_4Cl + H_2O \rightleftharpoons (H^+ + Cl^-) + NH_4OH$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

pH-ul unei sări cu hidroliză acidă:

$$B^+ + H_2O \rightleftharpoons H^+ + BOH$$

Constanta de echilibru este:

$$K_c = \frac{[H^+][BOH]}{[B^+][H_2O]}$$

şi constanta de hidroliză:

$$K_h = K_c \cdot [H_2O] = \frac{[H^+][BOH]}{[B^+]} \cdot \frac{[HO^-]}{[HO^-]} = \frac{K_w}{K_b}.$$

La echilibru:

$$[BOH] = [H+]$$

$$[B+] \approx c$$

c - concentraţia iniţială a sării.

În aceste condiţii, se obţine:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \cdot c}\ .$$

Cu cât baza din care provine sarea este mai slabă, cu atât hidroliza este mai avansată şi pH-ul mai acid.

Hidroliza parţială (limitată) a sărurilor de Bi(III) şi Sb(III) duce la formarea de săruri bazice, de culoare albă, greu solubile în apă:

$Bi(NO_3)_3 + H\text{-}OH \rightleftharpoons Bi(OH)(NO_3)_2 + (H^+ + NO_3^-)$ pH < 7

$Bi(OH)(NO_3)_2 + H\text{-}OH \rightleftharpoons Bi(OH)_2(NO_3) + (H^+ + NO_3^-)$ pH < 7

$$Bi(OH)_2(NO_3) \rightarrow (BiO)NO_3 + H_2O$$

azotat de bismutil

$$SbCl_3 + H\text{-}OH \rightleftharpoons Sb(OH)Cl_2\downarrow + (H^+ + Cl^-) \qquad pH < 7$$

$$Sb(OH)Cl_2 + H\text{-}OH \rightleftharpoons Bi(OH)_2Cl\downarrow + (H^+ + Cl^-) \quad pH < 7$$

$$Sb(OH)_2Cl \rightarrow (SbO)Cl\downarrow + H_2O$$

clorură de stibil

Prin acidularea sărurilor bazice de bismutil sau de stibil, hidroliza sărurilor de Bi(III) sau de Sb(III) retrogradează. Sărurile bazice se dizolvă în acizi concentraţi, fapt ce permite prepararea şi conservarea soluţiilor sărurilor de Bi(III) şi Sb(III).

Hidroliza sărurilor de Al(III), Fe(III) şi Cr(III), ioni care se găsesc în soluţie apoasă sub formă de aquacationi $[M(H_2O)_6]^{3+}$:

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+ \qquad pH < 7$$

$$[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [Al(H_2O)_4(OH)_2]^{+} + H_3O^+ \qquad pH < 7$$

$$[Al(H_2O)_4(OH)_2]^{+} + H_2O \rightleftharpoons [Al(H_2O)_3(OH)_3] + H_3O^+ \qquad pH < 7$$

$$Al(OH)_3 \cdot 3H_2O \rightleftharpoons Al_2O_3 \cdot nH_2O$$

Hidroliza sărurilor provenite de la acizi slabi şi baze tari (hidroliză bazică):

$$CH_3COONa + H_2O \rightleftharpoons (Na^+ + OH^-) + CH_3COOH$$

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + HO^-$$

$$Na_3PO_4 + 3H\text{-}OH \rightleftharpoons 3(Na^+ + OH^-) + H_3PO_4$$

$$PO_4^{3-} + 3H\text{-}OH \rightleftharpoons 3OH^- + H_3PO_4$$

pH-ul unui sări cu hidroliză bazică:

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$

Constanta de echilibru este:

$$K_c = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-][H_2O]}$$

şi constanta de hidroliză:

$$K_h = K_c \cdot [H_2O] = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{K_w}{K_a}.$$

La echilibru:

$$[HA] = [HO\text{-}]$$

$$[A\text{-}] \approx c$$

c - concentraţia iniţială a sării. În aceste condiţii, se obţine:

$$[HO^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \cdot c}.$$

Cu cât acidul din care provine sarea este mai slab, cu atât hidroliza sării e mai avansată şi pH-ul mai bazic.

Hidroliza sărurilor provenite de la acizi slabi şi baze slabe (hidroliză neutră, slab bazică sau slab acidă):

$$CH_3COO\,NH_4 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + CH_3COOH \qquad pH = 7$$

pH-ul unui sări cu hidroliză neutră (acid slab + bază slabă):

$$(A^- + B^+) + H_2O \rightleftharpoons HA + BOH$$

Constanta de echilibru este:

$$K_c = \frac{[HA][BOH]}{[A^-][B^+][H_2O]}$$

şi constanta de hidroliză:

$$K_h = K_c \cdot [H_2O] = \frac{[HA][BOH]}{[A^-][B^+]} = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b}$$

şi:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{K_b}}.$$

Hidroliza sării este cu atât mai avansată cu cât acidul şi baza de la care provine sarea sunt mai slabe, soluţiile rezultate fiind neutre (pH=7).

Hidroliza sărurilor protonate. Săruri protonate sunt sărurile provenite prin neutralizarea parţială a acizilor poliprotici (H_2CO_3, H_3PO_4, H_2SO_4, etc.). Se ţine cont de tendinţa de disociere şi de hidroliză a anionului în soluţie. În general, când un acid diprotic H_2A cedează un proton, anionul HA^- format este un amfolit. Pentru a determina caracterul acido-bazic al soluţiei apoase a unei sări care are un astfel de anion, HA^-, amfiprotic, se compară mărimile relative ale K_b şi K_a pentru aceeaşi specie HA^-.

În general, dacă anionul acid HA^- provine de la un acid tare predomină tendinţa de disociere iar soluţia rezultată va avea un pH slab acid. Dacă anionul acid provine de la un acid slab sau de tărie medie predomină tendinţa de hidroliză şi soluţia rezultată va avea un pH slab bazic:

$(Na^+ + HCO_3^-) + H\text{-}OH \rightleftharpoons (Na^+ + HO^-) + H_2CO_3$ pH > 7

$HCO_3^- + H\text{-}OH \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-}$ $K_a=4{,}69\cdot10^{-11}$ (disocierea)

$HCO_3^- + H\text{-}OH \rightleftharpoons OH^- + H_2CO_3$ $K_b=2{,}40\cdot10^{-8}$ (hidroliza)

$(2Na^+ + HPO_4^{2-}) + 2H\text{-}OH \rightleftharpoons 2(Na^+ + HO^-) + H_3PO_4$ pH > 7

$HPO_4^{2-} + H\text{-}OH \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H_3O^+$ $K_a=4{,}8\cdot10^{-18}$ (disocierea)

$HPO_4^{2-} + H\text{-}OH \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^-$ $K_b=1{,}6\cdot10^{-7}$ (hidroliza)

$(Na^+ + H_2PO_4^-) + H\text{-}OH \rightleftharpoons (Na^+ + HO^-) + H_3PO_4$ pH < 7

$H_2PO_4^- + H\text{-}OH \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^+$ $K_a=6{,}2\cdot10^{-8}$ (disocierea)

$H_2PO_4^- + H\text{-}OH \rightleftharpoons H_3PO_4 + OH^-$ $K_b=1{,}3\cdot10^{-12}$ (hidroliza)

H_3PO_4 este un acid de tărie medie, $PO(OH)_3$, triprotic: $K_{a1}>K_{a2}>K_{a3}$, deci HPO_4^{2-} este un acid foarte slab.

Hidroliza sărurilor cu formare de produşi polinucleari. În acest caz este vorba de soluţiile sărurilor ce conţin aquacationii: $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$:

$2[Al(H_2O)_6]^{3+}(aq) \rightleftharpoons [(H_2O)_5Al\text{–}OH\text{–}Al(H_2O)_5]^{5+}(aq) + H_3O^+(aq)$ pH < 7

Echilibrul reacţiilor de hidroliză. În general, reacţiile de hidroliză sunt reacţii reversibile. În cazul în care produşii de hidroliză sunt volatili sau greu solubili în apă, reacţia de hidroliză devine totală, echilibrul fiind deplasat total spre formarea acestor compuşi:

$$Al_2S_3 + 6\ H_2O = 2\ Al(OH)_3\downarrow + 3\ H_2S\uparrow$$

$$Cr_2S_3 + 6\ H_2O = 2\ Cr(OH)_3\downarrow + 3\ H_2S\uparrow$$

Reacţiile de hidroliză sunt influenţate de natura produşilor de hidroliză, de concentraţia reactanţilor şi de temperatură.

$$Bi(NO_3)_3 + H\text{-}OH \rightleftharpoons Bi(OH)(NO_3)_2 + (H^+ + NO_3^-) \qquad pH < 7$$

$$K_h = \frac{[Bi(OH)(NO_3)_2][HNO_3]}{[Bi(NO_3)_3]}.$$

Reacţia de hidroliză este favorizată de creşterea concentraţiei reactanţilor.

Influenţa temperaturii se pune în evidenţă prin compararea pH-ului soluţiilor rezultate la hidroliza acetatului de sodiu şi a sulfatului de magneziu la rece, respectiv la cald:

$$(Na^+ + CH_3COO^-) + H\text{-}OH \rightleftharpoons (Na^+ + HO^-) + CH_3COOH \qquad pH > 7$$

$$(Mg^{2+} + SO_4^{2-}) + 2H\text{-}OH \rightleftharpoons (2H^+ + SO_4^{2-}) + Mg(OH)_2 \qquad pH < 7$$

Creşterea temperaturii favorizează reacţiile de hidroliză prin favorizarea disocierii sării în ioni. Se obţin soluţii cu pH mai bazic (hidroliza CH_3COONa), respectiv mai acid (hidroliza $MgSO_4$) la cald (prin creşterea temperaturii sistemului care hidrolizează) faţă de pH-ul soluţiilor măsurat la temperatura camerei (la rece). Creşterea temperaturii determină disocierea suplimentară a sării; „noile cantităţi" de ioni formaţi în soluţie reacţionează cu moleculele de apă şi formează suplimentar (faţă de reacţia la rece) „noi cantităţi" de bază tare (NaOH la hidroliza CH_3COONa), respectiv acid tare (H_2SO_4 la hidroliza $MgSO_4$) total disociaţi în soluţie apoasă, ceea ce duce la modificarea pH-ului soluţiilor.

13. Termodinamică chimică şi termochimie

Termodinamica este un capitol al chimiei fizice care studiază fenomenele fizice şi chimice însoţite de transformări ale energiei. Astfel, schimbarea stării de agregare, reacţiile chimice, trecerea curentului electric printr-un conductor etc. sunt fenomene care se produc cu degajare sau absorbţie de căldură. Studiul fenomenelor în care intervin schimburi de căldură se poate face fie plecând de la trei legi de bază, numite principiile termodinamicii, fără a ţine seama de structura moleculară a substanţelor, fie plecând de la această structură, făcând însumarea statistică a energiei fiecărei particule. Prima cale este urmată de termodinamica fenomenologică iar a doua cale de termodinamica statistică.

Termodinamica chimică este un capitol al termodinamicii fenomenologice şi studiază condiţiile de stabilitate ale sistemelor chimice şi legile de transformare a acestora în vederea atingerii stării de echilibru chimic. Termochimia este o ramură a chimiei fizice care studiază schimburile de căldură care însoţesc reacţiile chimice.

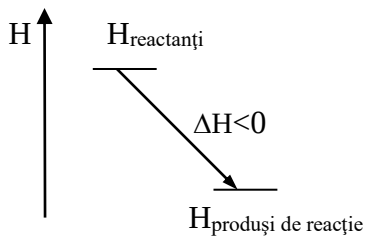
Sistemul termodinamic este o porţiune din univers (un corp sau ansamblu de corpuri) în interiorul căruia pot avea loc fenomene însoţite de schimburi de căldură. Sistemul termodinamic este înconjurat de mediul exterior. Dacă între sistem şi mediul exterior au loc schimburi de căldură şi substanţă, sistemul este deschis. Un sistem este considerat închis, dacă nu schimbă substanţă cu exteriorul, dar face schimb de căldură. Sistemul este adiabatic dacă nu schimbă căldură cu exteriorul. Sistemul este omogen dacă are aceleaşi proprietăţi în orice punct al său sau dacă acestea variază continuu de la un punct la altul. Sistemul este eterogen dacă prezintă salturi de proprietăţi. Locurile în care se produc salturi de proprietăţi se numesc

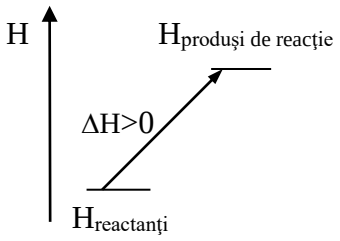
suprafeţe de separare iar domeniile omogene delimitate de suprafeţele de separare se numesc faze.

Starea termodinamică a unui sistem este definită de totalitatea proprietăţilor care caracterizează sistemul la un moment dat. Orice transformare care are loc într-un sistem poartă numele de proces. Procesele pot fi de două feluri: reversibile, când sistemul poate reveni la starea iniţială, pe aceeaşi cale pe care a avut loc procesul direct şi ireversibile, când sistemul poate fi readus în starea iniţială, numai pe o cale diferită de cea directă.

Se mai deosebesc procese: izocore, când volumul V este constant (dV=0), izobare, când presiunea p este constantă (dp=0) şi izoterme, când temperatura T este constantă (dT=0).

Transformările chimice sunt însoţite de variaţii ale energiei, îndeosebi sub formă de căldură (sistemele care suferă transformări chimice se răcesc sau se încălzesc). Procesele chimice în care sistemul cedează căldură mediului exterior sau în care produşii de reacţie au o energie mai mică decât reactanţii se numesc reacţii exoterme. Procesele chimice în care sistemul absoarbe căldură din mediul exterior sau în care produşii de reacţie au energie mai mare decât reactanţii se numesc reacţii endoterme.





Reacţie exotermă: $H_R > H_P$ Reacţie endotermă: $H_R < H_P$

Efectele termice ale reacţiilor chimice

Căldura care se cedează sau se absoarbe în timpul unei reacţii chimice se numeşte căldură de reacţie sau efect termic. Căldura de reacţie se raportează la cantităţi molare de substanţă şi se exprimă în kJ/mol sau kcal/mol. Determinarea experimentală a căldurilor de reacţie se face prin măsurători calorimetrice.

Căldura de reacţie este o mărime constantă pentru un proces chimic, dacă acesta are loc în aceleaşi condiţii: stare de agregare a substanţelor (solidă, lichidă, gazoasă), presiune, temperatură, etc. În cazul proceselor chimice care se desfăşoară la presiune constantă, căldura de reacţie este egală cu variaţia entalpiei sistemului ($Q_p = (\Delta H)_p$). În cazul proceselor chimice care se desfăşoară la volum constant, căldura de reacţie este egală cu variaţia energiei interne a sistemului ($Q_v = (\Delta U)_v$). Între căldurile de reacţie ΔH şi ΔU există relaţia:

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

unde ΔV reprezintă variaţia de volum în cursul reacţiei, ţinând seama de stoechiometrie. Dacă participanţii la reacţie sunt substanţe solide sau lichide, variaţia de volum ΔV este mică, astfel încât $\Delta H \approx \Delta U$. Pentru reacţiile în fază gazoasă:

$$CH_{4(g)} + 2\,O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2\,H_2O_{(g)}$$

sau cu participarea fazei gazoase:

$$CaCO_{3(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

variaţia de volum poate avea valori mari astfel că putem scrie:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n \cdot R \cdot T$$

dacă ţinem seama de variaţia de volum adusă de gaze, care se supun legilor gazelor perfecte. În această relaţie, Δn reprezintă variaţia numărului de moli de gaz, raportată la stoechiometria reacţiei şi se calculează făcând

diferenţa dintre numărul de moli de gaz apăruţi în reacţie şi numărul de moli de gaz intraţi în reacţie.

După procesele la care se referă, căldura de reacţie este denumită căldură de formare, descompunere, ardere, dizolvare, neutralizare, etc.

Căldura de formare reprezintă cantitatea de căldură care se degajă sau absoarbe la formarea unui mol de substanţă, pornind de la elemente. Căldura de formare este o mărime tabelată pentru condiţii standard de temperatură şi presiune (T=298K, p=1atm). La definirea condiţiilor standard, trebuie precizată starea substanţelor, considerând în stare standard forma lor cea mai stabilă (apa în stare lichidă, carbonul în forma grafit, sulful în forma α, etc.). Căldurile de formare în stare standard ale tuturor elementelor se consideră ca fiind egale cu zero. Valoarea căldurii de formare permite să se facă aprecieri asupra stabilităţii substanţelor, şi anume: cu cât entalpia de formare a unei substanţe este mai mică, cu atât substanţa este mai stabilă.

Căldura de descompunere este cantitatea de căldură necesară descompunerii unui mol de substanţă în elementele componente. Căldura de descompunere este egală şi de semn opus căldurii de formare.

Căldura de ardere reprezintă cantitatea de căldură care se degajă la arderea unui mol de substanţă. Căldura de dizolvare reprezintă cantitatea de căldură cedată sau absorbită la dizolvarea unei molecule - gram de substanţă într-o cantitate de solvent. Căldura de neutralizare reprezintă cantitatea de căldură care se degajă sau absoarbe la neutralizarea unui echivalent gram de acid cu un echivalent gram de bază.

Ecuaţiile chimice la care se menţionează starea de agregare a reactanţilor şi produşilor, precum şi efectul termic, se numesc ecuaţii termochimice.

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H^0_{298K} = -393{,}51 kJ$$

Majoritatea proceselor chimice au loc la presiune constantă, de aceea ca efect termic se consideră variaţia entalpiei $(\Delta H)_p$, denumită entalpie de reacţie şi care se poate calcula cu relaţia:

$$(\Delta H)_p = \Delta H_{produsi\ de\ reactie} - \Delta H_{reactanti}$$

Variaţia entalpiei depinde de numărul de moli ai fiecărui participant la reacţie. Pentru o reacţie generală de forma:

$$a\,R_1 + b\,R_2 \rightarrow c\,P_1 + d\,P_2$$

în care: a, b - numărul de moli de reactanţi R_1, R_2, c, d - numărul de moli de produşi de reacţie P_1, P_2, entalpia de reacţie este:

$$(\Delta H)_p = (cH_{P_1} + dH_{P_2}) - (aH_{R_1} + bH_{R_2}) = \sum_1^i \nu_P H_P - \sum_1^{i'} \nu_R H_R$$

în care H_R, respectiv H_P sunt entalpiile molare ale reactanţilor, respectiv produşilor de reacţie.

Variaţiile de entalpie care însoţesc reacţiile chimice se datorează ruperii legăturilor dintre atomii reactanţilor şi formării de noi legături în cadrul produşilor de reacţie: ruperea legăturilor chimice este un proces endoterm, formarea legăturilor chimice este un proces exoterm. Variaţia entalpiei unei reacţii chimice se poate exprima şi în funcţie de energiile legăturilor desfăcute şi nou formate:

$$(\Delta H)_p = \sum \varepsilon_{legaturi\ desfacute} - \sum \varepsilon_{legaturi\ formate}$$

sau:

$$(\Delta H)_p = \sum \varepsilon_{legaturi\ reactanti} - \sum \varepsilon_{legaturi\ produsi\ de\ reactie}$$

Variaţia de energie ce are loc la desfăşurarea reacţiilor chimice respectă legea conservării energiei, aşa cum reflectă de altfel şi legile termochimiei.

Legea lui Hess sau legea aditivităţii căldurilor de reacţie (1840) arată că: „Căldura de reacţie rămâne aceeaşi, indiferent dacă reacţia decurge direct sau în mai multe etape consecutive, cu condiţia de a lucra în aceleaşi condiţii (aceiaşi reactanţi, stări de agregare, produşi de reacţie)”. Aşadar, efectul termic al unui proces chimic nu depinde de drumul parcurs de acesta, de stările intermediare, ci este determinat numai de starea iniţială şi finală a reacţiei. Cu alte cuvinte, entalpia de reacţie este aceeaşi, indiferent dacă la produşii de reacţie se ajunge direct sau prin trepte intermediare.

Considerând procesul chimic de ardere a carbonului pe două căi:

- direct:

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + \Delta H$$

- în două etape:

$$C_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)} + \Delta H_1$$

$$CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + \Delta H_2$$

conform legii lui Hess se poate scrie:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

Importanţa legii lui Hess constă în faptul că se poate calcula căldura unor reacţii greu de determinat experimental (reacţii care decurg greu, explozii) din căldurile altor reacţii ale unui ciclu termodinamic.

Legea Lavoisier - Laplace sau legea identităţii numerice a entalpiei de formare cu entalpia de descompunere (1780) arată că: „La descompunerea unei combinaţii în elementele componente, se absoarbe sau se degajă aceeaşi cantitate de căldură care se degajă sau se absoarbe la formarea aceleiaşi combinaţii din elementele componente”.

$$\Delta H^0_{298K\ \text{formare}} = -\Delta H^0_{298K\ \text{disociere}}$$

Prin inversarea unei ecuaţii termochimice de descompunere rezultă ecuaţia termochimică de formare. Cu ajutorul celor două legi şi cunoscând căldurile de formare se calculează efectul termic al oricărui proces chimic.

Entropia măsoară gradul de dezordine al unui sistem. În cazul unui sistem ce absoarbe căldură (δQ) la o temperatură (T), entropia este:

$$\delta S \geq \frac{\delta Q}{T}$$

Pentru sistemele ce reacţionează chimic, entropia ţine seama de gradul de dezordine la un moment dat şi se exprimă prin relaţia:

$$S = \frac{R}{N} \cdot \ln W = k \cdot \ln W$$

R - constanta universală a gazelor, N - numărul lui Avogadro, W - numărul de posibilităţi microscopice de aranjare ale particulelor din sistem.

Entropia unui sistem este cu atât mai mare cu cât starea de dezordine a sistemului este mai mare. Entropia creşte cu masa moleculară, la dizolvarea solidelor în lichide, la vaporizarea unei substanţe şi pe măsura creşterii complexităţii compoziţiei substanţelor. Într-o reacţie chimică, variaţia entropiei este dată de relaţia:

$$\Delta S^0_{298} = \sum_1^i \nu_P S_P{}^0 - \sum_1^{i'} \nu_R S_R{}^0$$

unde ν_R, ν_P - numărul de moli de reactanţi, respectiv produşi de reacţie, S_R, S_P - entropiile standard ale reactanţilor, respectiv produşilor de reacţie.

Folosirea entropiei drept criteriu de apreciere a spontaneităţii unui produs impune condiţia de izolare a sistemului, condiţie neîndeplinită în cazurile de interacţiune.

Având în vedere că sistemele fizice şi chimice tind să treacă într-o stare cu energie minimă, stare ce corespunde sistemelor cu dezordine

maximă, sensul de desfăşurare a reacţiilor chimice se poate aprecia printr-o funcţie termodinamică, numită entalpie liberă (G). Pentru procesele chimice care au loc în condiţii de presiune şi temperatură constante, variaţia entalpiei libere este:

$$(\Delta G)_{p,T} = (\Delta H)_{p,T} - T \cdot (\Delta S)_{p,T}$$

şi reprezintă corelarea între tendinţa sistemelor spre un minim energetic (ΔH) şi un maxim de dezordine (ΔS).

Entalpia liberă a unui sistem la un moment dat este:

$$G = H - T \cdot S$$

unde: H – entalpia reacţiei, S – entropia şi T – temperatura absolută (K). Variaţia entalpiei libere într-o reacţie chimică se poate calcula cu relaţia:

$$(\Delta G)_{p,T} = \sum_{1}^{i} \nu_P G_P - \sum_{1}^{i'} \nu_R G_R$$

în care ν_R, respectiv ν_P reprezintă numărul de moli de reactanţi, respectiv produşi de reacţie iar G_R şi G_P sunt entalpiile libere ale reactanţilor, respectiv produşilor de reacţie. Calculul valorii variaţiei entalpiei libere dă indicaţii asupra sensului de desfăşurare al unei reacţii. Astfel, o reacţie chimică decurge spontan, când $G_P < G_R$, pentru ca $(\Delta G)_{p,T}$ să fie minim. Dacă $G_P = G_R$, adică $\Delta G = 0$ înseamnă că sistemul este în echilibru.

14. Noţiuni de cinetică chimică

Reacţiile chimice sunt fenomene care se desfăşoară în timp, deci se caracterizează prin viteză. Reprezentarea prin ecuaţii chimice a reacţiilor indică raportul stoechiometric de participare al reactanţilor la formarea produşilor, dar nu indică viteza, mecanismul reacţiei, etapele intermediare şi influenţa diferiţilor factori asupra vitezei. De această latură a desfăşurării reacţiilor chimice se ocupă cinetica chimică.

Clasificarea reacţiilor în cinetica chimică poate fi efectuată aplicând diferite criterii: după mecanismul de reacţie, după viteza de reacţie, după locul în care se produce reacţia, în funcţie de natura participanţilor la reacţie etc. Aplicând criteriul cinetic de clasificare a reacţiilor după mecanismului de reacţie, se deosebesc: reacţii simple (elementare) şi reacţii complexe. Reacţii simple (elementare) se consideră acele reacţii care decurg fără formare de compuşi intermediari, cum ar fi:

- reacţia de formare a HBr:

$$H_2 + Br_2 \rightleftharpoons HBr$$

- reacţia de descompunere termică a NO_2:

$$2\,NO_2 \xrightarrow{t^0C} 2\,NO + O_2$$

care sunt reacţii simple, ce decurg într-o singură treaptă, fără formare de compuşi intermediari stabili.

Reacţii complexe se consideră reacţiile care decurg printr-o multitudine de procese elementare cu participarea aceloraşi reactanţi şi produşi. Reacţiile complexe se subdivid în:

- reacţii reversibile (când reacţia decurge în ambele sensuri), cum este reacţia de transformare a sulfocianurii de amoniu în tiouree:

$$NH_4SCN \rightleftharpoons CS(NH_2)_2$$

- reacţii paralele (când unul şi acelaşi reactant participă la diferite reacţii, formând doi sau mai mulţi produşi), un exemplu fiind descompunerea cloratului de potasiu:

$$2\,KClO_3 \rightarrow 2\,KCl + 3\,O_2$$

$$KClO_3 \rightarrow KClO + O_2$$

- reacţii succesive (reacţii care decurg prin formarea unuia sau mai multor compuşi intermediari stabili), ca de exemplu, reacţia:

$$2\,Na + HgCl_2 = 2\,NaCl + Hg$$

în fază gazoasă are loc în două trepte: mai întâi se formează HgCl (compus intermediar stabil):

$$Na + HgCl_2 = NaCl + HgCl$$

care prin interacţiune cu Na conduce la produşii de reacţie:

$$Na + HgCl = NaCl + Hg$$

- reacţii în lanţ simplu sau ramificat (reacţii în decursul cărora mai întâi se formează centri activi, care apoi declanşează noi secvenţe, care se repetă, alcătuind o secvenţă închisă sau o reacţie în lanţ). Astfel de reacţii în lanţ includ trei etape: iniţierea, propagarea şi întreruperea lanţului.

În obţinerea HCl:

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\,HCl$$

au loc următoarele reacţii:

Iniţierea: $Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2\,Cl$

Propagarea: $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$

$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$

Întreruperea: $H + H \rightarrow H_2$

$Cl + Cl \rightarrow Cl_2$

$$H + Cl \rightarrow HCl$$

În lanţ ramificat decurge, de exemplu, reacţia de obţinere a apei prin arderea hidrogenului:

$$2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O$$

Din practică se cunoaşte faptul că amestecul de H_2 şi O_2 poate exista (la întuneric) timp îndelungat fără să se observe urme de apă. Aceasta se explică prin faptul că reacţia cercetată este complexă şi pentru decurgerea procesului se cere consum de mare cantitate de energie pentru formarea compuşilor intermediari. După cum s-a constatat în urma studiului cinetic, în sistem mai întâi se formează radicali şi atomi liberi ($\dot{O}H, \dot{H}, \dot{O}$):

$$H_2 + O_2 \xrightarrow{\text{energie}} 2\,\dot{O}H$$

$$H_2 \xrightarrow{\text{energie}} 2\,\dot{H}$$

Aceşti radicali sunt foarte activi şi interacţionează cu moleculele de O_2 sau H_2. Au loc reacţiile:

$$\dot{O}H + H_2 \rightarrow H_2O + \dot{H}$$

$$\dot{H} + O_2 \rightarrow \dot{O}H + \dot{O}$$

$$\dot{O} + H_2 \rightarrow \dot{O}H + \dot{H}$$

Procesul de întrerupere a reacţiei include următoarele etape:

$$2\,\dot{H} \rightarrow H_2$$

$$\dot{O}H + \dot{O}H \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$$

$$\dot{O}H + \dot{H} \rightarrow H_2O$$

Aplicând criteriul locului în care se produce reacţia, se deosebesc reacţii omogene şi eterogene. Reacţiile chimice omogene sunt reacţiile care

decurg (se produc) într-o fază unică (lichidă, gazoasă sau solidă). Exemple de reacţii omogene:

- oxidarea NO:

$$2\,NO_{(g)} + O_{2(g)} = 2\,NO_{2(g)}$$

- hidroliza anhidridei acetice:

$$(CH_3 - CO)_2O_{(l)} + H_2O_{(l)} = 2\,CH_3 - COOH_{(l)}$$

Reacţii chimice eterogene sunt reacţiile care decurg la interfeţe (reactanţii se află în diferite faze). De exemplu:

- arderea piritei:

$$4\,FeS_{2(s)} + 11\,O_{2(g)} = 2\,Fe_2O_{3(s)} + 8\,SO_{2(g)}$$

- dizolvarea $CaCO_3$ în HCl:

$$CaCO_{3(s)} + 2\,HCl_{(l)} = CaCl_{2(aq)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(l)}$$

După viteza de reacţie se întâlnesc reacţii lente şi rapide. Reacţiile lente (concentraţia reactantului se reduce la jumătate în mai mult de 100s) au viteză măsurabilă prin metode obişnuite. Reacţiile rapide (concentraţia reactantului se reduce la jumătate în decurs de până la 10s) au viteze mari, ce nu pot fi măsurate prin metode obişnuite, adică practic spontane.

În funcţie de numărul de molecule ale reactanţilor se deosebesc reacţii monomoleculare, bimoleculare şi trimoleculare. Exemple de reacţii:

- monomoleculară – descompunerea acetonei:

$$CH_3 - CO - CH_3 \rightarrow CH_2 = CH_2 + H_2 + CO$$

- bimoleculară – saponificarea acetatului de etil în mediu bazic:

$$CH_3 - COO - CH_2 - CH_3 + NaOH \rightarrow CH_3 - COONa + CH_3 - CH_2 - OH$$

- trimoleculare – formarea clorurii de nitrozil:

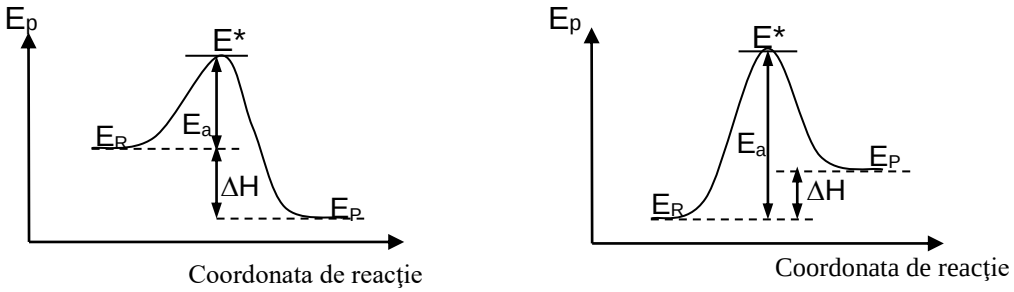
$$2\,NO + Cl_2 \rightarrow 2\,NOCl$$

Reacţiile care decurg sub acţiunea luminii (de exemplu: sinteza HCl, HBr) se numesc reacţii fotochimice. În aceste reacţii, sub acţiunea luminii are loc disocierea moleculelor de Cl_2 sau Br_2 cu formare de atomi liberi. Aşadar, sub acţiunea luminii, reactanţii se activează prin formare de atomi liberi (sau radicali, molecule activate). Reacţiile care decurg sub acţiunea căldurii se numesc reacţii termice. În astfel de reacţii, reactanţii se activează în baza mişcărilor de agitaţie termică (trecerii în formă activată), cât şi datorită disocierii termice a moleculelor (determinată de absorbţia de energie). Reacţiile care decurg la suprafaţa electrozilor la trecerea prin amestecul de reacţie (soluţii lichide sau topituri) a curentului electric se numesc reacţii electrochimice.

Aceste clasificări ale reacţiilor în cinetica chimică nu sunt absolute căci unul şi acelaşi proces poate fi atribuit la diferite clase de reacţii. O reacţie complexă poate fi concomitent: rapidă (sau lentă), fotochimică (termică sau electrochimică), omogenă (sau eterogenă), catalitică, etc. Clasificarea reacţiilor în simple şi complexe, respectiv în omogene şi eterogene are un caracter mai general în timp ce celelalte criterii de clasificare au mai mult caracter particular.

Producerea unei reacţii chimice implică ruperea unor legături între particulele reactanţilor şi formarea unor noi legături în cadrul produşilor de reacţie, de aceea trebuiesc luate în considerare: reactivitatea substanţelor, structura moleculelor, energia legăturilor chimice, starea de agregare şi alţi factori care determină mecanismul şi viteza de reacţie. Conform teoriei cinetico-moleculare, redistribuirea legăturilor chimice în cadrul unei reacţii este rezultatul ciocnirilor eficace dintre acele particule de reactanţi care posedă o energie care depăşeşte valoarea minimă energetică, numită energie de activare (E_a) şi care prezintă o orientare favorabilă a legăturilor.

Particulele care posedă o energie $E>E_a$ se numesc particule activate. Ciocnirile dintre particulele activate conduc la o asociaţie instabilă, bogată în energie (E*) şi cu timp de existenţă redus, numită complex activat. Starea energetică a complexului activat, atât pentru reacţiile exoterme, cât şi pentru cele endoterme, este starea cea mai bogată în energie a sistemului.



$E_R > E_P$, $\Delta H < 0$ $E_R < E_P$, $\Delta H > 0$

Variaţia energiei potenţiale în reacţiile exoterme (a) şi endoterme (b)

Desfăşurarea în timp a unei reacţii implică modificarea concentraţiei reactanţilor. Determinând prin metode potrivite concentraţia unui reactant sau produs de reacţie în diferite momente ale reacţiei se poate calcula variaţia concentraţiei acestora în unitatea de timp. Mărimea care indică variaţia concentraţiei reactanţilor sau produşilor de reacţie în unitatea de timp se numeşte viteză de reacţie.

Pentru reacţia:

$$R \rightarrow P$$

viteza de reacţie este:

$$v = -\frac{dC_R}{dt} = +\frac{dC_P}{dt}$$

şi implică scăderea concentraţiei reactanţilor, respectiv creşterea concentraţiei produşilor de reacţie în funcţie de timp.

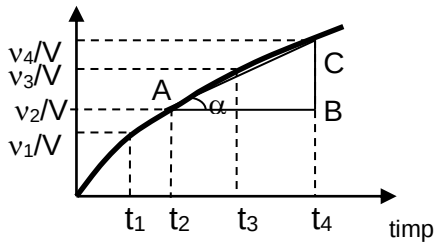
Orice variaţie a concentraţiei (ΔC) se raportează la unitatea de volum (V):

$$\Delta C = \frac{\Delta \nu}{V}$$

Variaţia finită a concentraţiei reactanţilor sau produşilor (ΔC) într-un interval de timp (Δt) defineşte viteza medie de reacţie ($\bar{v}$):

$$\bar{v} = \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

Viteza momentană, cât şi viteza medie se pot determina şi prin metoda grafică, trasând într-un sistem de axe de coordonate concentraţia molară a unuia dintre participanţii la reacţie la diferite momente ale reacţiei.



Variaţia concentraţiei unui produs de reacţie (moli/l)
la diferite intervale de timp

În ΔABC, $tg\alpha = \frac{BC}{AB} = \frac{\frac{\nu_2 - \nu_1}{V}}{t_2 - t_1}$. Deci: $\bar{v} = tg\alpha = \frac{\Delta C}{\Delta t}$. Când $\Delta t \to 0$, $\bar{v} = v$,

coarda AC devine tangentă la curbă în punctul considerat şi reprezintă viteza momentană, deci: viteza de reacţie v este derivata concentraţiei în raport cu timpul.

$$v = \lim_{t \to 0} \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{dC}{dt}$$

Viteza reacţiilor chimice este o mărime ce scade în timp şi depinde de mai mulţi factori: proprietăţile substanţelor reactante (compoziţie, structură, energie de legătură, reactivitate, etc.), concentraţia lor, condiţiile externe (presiune, temperatură, etc.), precum şi de prezenţa catalizatorilor.

La temperatură constantă, viteza de reacţie este direct proporţională cu produsul concentraţiilor reactanţilor, la puteri egale cu coeficienţii stoechiometrici din ecuaţia reacţiei.

În reacţia generală:

$$a\,R_1 + b\,R_2 \rightarrow \text{Produşi}$$

viteza de reacţie este:

$$v = k[R_1]^a[R_2]^b$$

unde $[R_1]$ şi $[R_2]$ reprezintă concentraţii molare ale reactanţilor R_1 şi R_2, a şi b sunt ordine parţiale de reacţie în raport cu reactanţii (nu trebuie să fie identice cu coeficienţii stoechiometrici) şi k se numeşte constantă de viteză.

Constanta de viteză sau viteza specifică (k) este o mărime specifică fiecărei reacţii, independentă de concentraţiile reactanţilor şi dependentă de temperatură. Unităţile în care se exprimă constanta de viteză rezultă din calcul, întotdeauna urmărind să convertească produsul de concentraţii în concentraţie pe unitatea de timp (de exemplu, mol/l·s sau $mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$).

Suma exponenţilor concentraţiilor din ecuaţia vitezei de reacţie defineşte ordinul global al reacţiei, mărime în raport cu care se clasifică reacţiile chimice, din punct de vedere cinetic. Ordinul global de reacţie se notează cu n (n=a+b). Dacă: a=1, b=0, reacţia este de ordinul I; a=1, b=1, reacţia este de ordinul II; a=2, b=1, reacţia este de ordinul III; ş.a.m.d.

Valoarea ordinului de reacţie nu are nici o legătură cu numărul particulelor care participă în actul elementar de interacţiune chimică, denumit molecularitatea reacţiei, ci indică doar suma exponenţilor concentraţiilor reactanţilor din ecuaţia cinetică de viteză. Ordinul de reacţie are semnificaţie empirică şi poate lua valori de la zero până la 8-10, având valoare întreagă sau fracţionară. Molecularitatea ($m = \nu_1 + \nu_2$) are sens fizic

bine determinat, indicând numărul particulelor care se ciocnesc în actul elementar al procesului fizic. Ordinul de reacţie poate coincide cu molecularitatea numai în cazul reacţiilor simple.

Pentru a sublinia diferenţa dintre ordin de reacţie şi molecularitate se consideră reacţia:

$$2\,NO + O_2 \rightarrow 2\,NO_2$$

Viteza reacţiei este:

$$v = k_3[NO]^2[O_2]$$

Ordinul global de reacţie este 3, ordinele parţiale de reacţie sunt 2 în raport cu NO şi 1 în raport cu O_2. Molecularitatea este 3, deci reacţia este trimoleculară de ordin 3.

Dacă se consideră că reacţia este condusă în astfel de condiţii încât O_2 se găseşte în exces ($[O_2]>>[NO]$), ceea ce înseamnă că foarte puţin O_2 se consumă şi concentraţia $[O_2]$ este practic constantă, ca atare aceasta poate intra în valoarea constantei de viteză şi astfel se obţine o constantă aparentă de viteză:

$$v = k_3[NO]^2[O_2] = k'[NO]^2$$

Astfel, valoarea ordinului de reacţie s-a redus cu o unitate în timp ce molecularitatea a rămas 3. În aceste condiţii este vorba de o reacţie trimoleculară de ordin 2. Micşorarea ordinului de reacţie datorită excesului unuia sau mai multor reactanţi se numeşte degenerare de ordin.

În ecuaţia vitezei de reacţie, în locul concentraţiilor molare se pot folosi mărimi proporţionale cu aceasta: presiuni parţiale (p_i) pentru reactanţi în fază gazoasă, fracţii molare (x_i).

$$p_i = \frac{\nu}{V}RT = C_iRT$$

Reacţiile de ordinul 0 sunt numai reacţii în sistem eterogen – reacţii electrolitice, fotochimice, unele reacţii catalitice – viteza lor nu depinde de concentraţia reactantului (atât timp cât este prezent), fiind constantă până la consumarea aproape completă a reactantului:

$$A \rightarrow \text{Produşi} \Rightarrow v = k$$

Reacţiile de ordinul I sunt reacţii în care o singură substanţă chimică se transformă în unul sau mai mulţi produşi de reacţie. Astfel de reacţii sunt dezintegrările radioactive, izomerizările, reacţiile de descompunere termică (disocierea iodului în stare de vapori, descompunerea $ZnCO_3$, monocloretanului, ciclopropanului):

$$ZnCO_3 \xrightarrow{250^0C} ZnO + CO_2 \qquad v = k_1[ZnCO_3]$$

$$N_2O_5 \rightarrow N_2O_3 + O_2 \qquad v = k_1[N_2O_5]$$

Tot reacţie de ordinul I este şi hidroliza esterilor:

$$CH_3 - COOCH_3 + H_2O \Leftrightarrow CH_3 - COOH + CH_3 - OH$$

$$v = k_1[CH_3 - COOCH_3]$$

deoarece concentraţia apei fiind foarte mare în comparaţie cu concentraţia esterului, aceasta rămâne constantă. În acest caz, viteza de reacţie depinde aparent numai de concentraţia esterului şi este vorba de o reacţie pseudomonomoleculară.

Forma generală a unei reacţii de ordinul I se scrie astfel:

$$R \rightarrow \text{Produşi}$$

Expresia matematică a vitezei de reacţie este:

$$v = -\frac{dC}{dt} = k_1[R] = k_1C$$

Se folosesc notaţiile: C_0 – concentraţia la timpul t=0, C – concentraţia la un timp t. Prin separarea variabilelor şi integrare:

$$\frac{dC}{C} = -k_1 dt$$

$$\int_{C_0}^{C} \frac{dC}{C} = -k_1 \int_0^t dt$$

rezultă legea cinetică integrală a reacţiilor de ordinul I:

$$\ln C - \ln C_0 = -k_1 t$$

care poate fi scrisă şi sub formă exponenţială:

$$C = C_0 e^{-k_1 t}$$

Constanta de viteză a reacţiilor de ordinul I este dată de expresia:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{2{,}303}{t} \log \frac{C_0}{C}$$

şi are dimensiunile: $[k_1] = \text{timp}^{-1}$, adică semnificaţia unei frecvenţe.

Se defineşte timpul de înjumătăţire $t_{1/2}$, mărime care reprezintă timpul necesar pentru a reacţiona jumătate din cantitatea iniţială de reactant. În reacţiile de ordinul I, timpul de înjumătăţire este independent de concentraţia iniţială a reactantului şi este invers proporţional cu constanta de viteză:

$$t_{1/2} = \frac{0{,}693}{k_1}$$

Reacţiile de ordinul II implică transformare chimică care se produce prin ciocnirea a două molecule diferite sau de acelaşi fel, de exemplu:

$H_2 + Br_2 \Leftrightarrow 2\,HBr$ $\qquad v = k_2[H_2][Br_2]$

$2\,HBr \Leftrightarrow H_2 + Br_2$ $\qquad v = k_2[HBr]^2$

$CH_2 = CH_2 + H_2 \Leftrightarrow CH_3\text{-}CH_3$ $\qquad v = k_2[CH_2 = CH_2][H_2]$

Ecuaţia chimică a unei reacţii de ordinul II poate fi de două tipuri:

- când moleculele reactanţilor sunt diferite:

$R_1 + R_2 \rightarrow$ Produşi $\qquad v = k_2[R_1][R_2]$

- când moleculele reactanţilor sunt de acelaşi fel:

$$2\ R \rightarrow \text{Produşi} \qquad v = k_2[R]^2$$

Când concentraţiile iniţiale ale reactanţilor sunt egale $[R_1]=[R_2]=C$, atunci:

$$v = -\frac{dC}{dt} = k_2 C^2$$

Prin integrare, după gruparea termenilor rezultă:

$$\frac{dC}{C^2} = -k_2 dt$$

$$-\int_{C_0}^{C} \frac{dC}{C^2} = k_2 \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2 t$$

Constanta de viteză se obţine prin calcul din ecuaţia cinetică integrală:

$$k_2 = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right)$$

şi are dimensiunile: $[k_2] = \text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{timp}^{-1}$.

Timpul de înjumătăţire depinde de concentraţia reactantului şi se calculează cu ajutorul expresiei:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2} \cdot \frac{1}{C_0}.$$

Când concentraţiile iniţiale ale celor doi reactanţi sunt a, respectiv b moli/l ($a \neq b$), atunci la timpul t, concentraţiile reactanţilor sunt (a-x), respectiv (b-x) moli/l, iar expresia vitezei de reacţie devine:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x)$$

Prin integrare se obţine:

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k_2 dt$$

$$\int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k_2 \int dt$$

$$\log \frac{a-x}{b-x} = \frac{a-b}{2{,}303} k_2 t \log \frac{a}{b}$$

iar:

$$k_2 = \frac{2{,}303}{t(b-a)} \log \frac{a(b-x)}{b(a-x)}.$$

Reacţiile de ordinul III sunt reacţii în care se produce ciocnirea a trei molecule de reactanţi (de acelaşi fel sau diferite), de aceea se întâlnesc foarte rar. Dintre acestea se poate exemplifica:

$2\,NO + O_2 \Leftrightarrow NO_2$ $\qquad v = k_3[NO]^2[O_2]$

$2\,NO + Cl_2 \Leftrightarrow 2\,NOCl$ $\qquad v = k_3[NO]^2[Cl_2]$

$2\,FeCl_3 + SnCl_2 \Leftrightarrow 2\,FeCl_2 + SnCl_4$ $\qquad v = k_3[FeCl_3]^2[SnCl_2]$

În cazul reacţiilor de ordinul III se pot deosebi în principiu trei tipuri de procese chimice:

$R_1 + R_2 + R_3 \rightarrow$ Produşi $\qquad v = k_3[R_1][R_2][R_3]$

$2\,R_1 + R_2 \rightarrow$ Produşi $\qquad v = k_3[R_1]^2[R_2]$

$3\,R \rightarrow$ Produşi $\qquad v = k_3[R]^3$

Când concentraţiile iniţiale ale reactanţilor sunt egale $[R_1]=[R_2]=[R_3]=C$, atunci expresia vitezei de reacţie este:

$$v = -\frac{dC}{dt} = k_3 C^3.$$

Prin integrare, după gruparea termenilor rezultă:

$$\frac{dC}{C^3} = -k_3 dt$$

$$-\int_{C_0}^{C} \frac{dC}{C^3} = k_2 \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{C^2}-\frac{1}{C_0^2}\right)=k_3 t$$

Constanta de viteză se obţine prin calcul din ecuaţia cinetică integrală:

$$k_3=\frac{1}{2t}\left(\frac{1}{C^2}-\frac{1}{C_0^2}\right)$$

şi are dimensiunile: $[k_3]=\text{mol}^{-2}\cdot l^2\cdot \text{timp}^{-1}$.

Timpul de înjumătăţire este invers proporţional cu pătratul concentraţiei iniţiale a reactantului:

$$t_{1/2}=\frac{3}{2k_3C_0^2}$$

Literatura de specialitate menţionează existenţa unor reacţii de ordin superior sau fracţionar. Astfel, formarea fosgenului:

$$CO+Cl_2\rightarrow COCl_2$$

are ordinul $\frac{3}{2}$ în raport cu Cl_2, 1 în raport cu CO şi ordinul global este n=$\frac{5}{2}$.

Generalizând ecuaţiile cinetice prezentate anterior, se poate formula pentru o reacţie de ordinul n (când moleculele de reactanţi sunt identice) următoarea ecuaţie de viteză:

$$v=-\frac{dC}{dt}=k_n\cdot C^n$$

care prin integrare conduce la:

$$\frac{1}{n-1}\left(\frac{1}{C^{n-1}}-\frac{1}{C_0^{n-1}}\right)=k_n t$$

Constanta de viteză se poate calcula cu expresia:

$$k_n=\frac{1}{t(n-1)}\left(\frac{1}{C^{n-1}}-\frac{1}{C_0^{n-1}}\right)$$

şi are dimensiunile: $[k_n]=\text{mol}^{-(n-1)}\cdot l^{n-1}\cdot \text{timp}^{-1}$.

Timpul de înjumătăţire se calculează cu expresia:

$$t_{1/2} = \frac{1}{(n-1)k_n} \frac{2^{n-1}-1}{C_0^{n-1}}.$$

Factorii care influenţează viteza de reacţie sunt diferiţi, în funcţie de sistemul de reacţie omogen sau eterogen. În sistemele omogene, viteza de reacţie este influenţată de concentraţie, temperatură şi presiune (în sisteme gazoase). În sistemele eterogene, rol hotărâtor au suprafaţa de contact dintre substanţele reactante şi modul în care se produce difuzia substanţelor rezultate din reacţie. Cu cât punctele de contact ale substanţelor reactante sunt mai numeroase, cu atât viteza reacţiei va fi mai mare, altfel spus: majoritatea reacţiilor se desfăşoară mai rapid când reactanţii sunt în soluţie decât când reactanţii sunt în stare solidă, sau, dacă sunt în stare solidă, mai rapid dacă sunt în stare fin divizată decât sub formă de cristale mari.

Atât în sistemele eterogene, cât şi în sistemele omogene, viteza de reacţie este influenţată şi de natura reactanţilor, catalizatorul, solventul (prin solvatarea speciilor chimice reactante se poate modifica ordinul de reacţie şi energia de activare), lumina (pentru reacţiile fotochimice), intensitatea curentului electric (pentru reacţiile electrolitice).

Desfăşurarea lentă a reacţiilor poate fi determinată de tipul de legături stabilite între atomii reactanţilor, de posibilităţile de rearanjare şi legare ale acestora pentru formarea produşilor de reacţie, de starea de agregare a amestecului reactant. Unele reacţii sunt lente (ruginirea fierului). În general, reacţiile compuşilor disociaţi în ioni în soluţii apoase sunt reacţii rapide. În această categorie se încadrează reacţiile de neutralizare şi de precipitare:

$$H^+(aq) + Cl^-(aq) + K^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow K^+(aq) + Cl^-(aq) + H_2O(l)$$

K^+ şi Cl^- = ioni „spectatori" $\Rightarrow$ reacţie rapidă

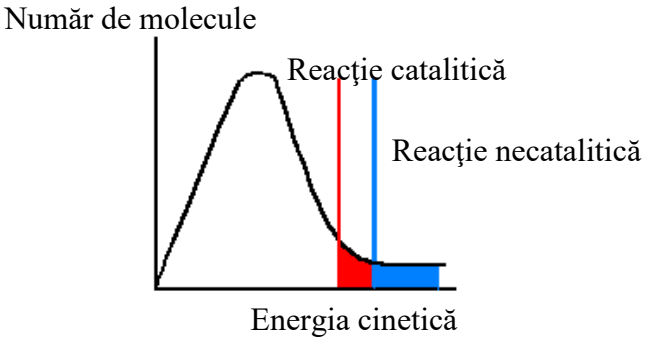
$$Ag^+(aq) + NO_3^-(aq) + H^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow H^+(aq) + NO_3^-(aq) + AgCl(s)$$

H^+ şi NO_3^- = ioni „spectatori" $\Rightarrow$ reacţie rapidă

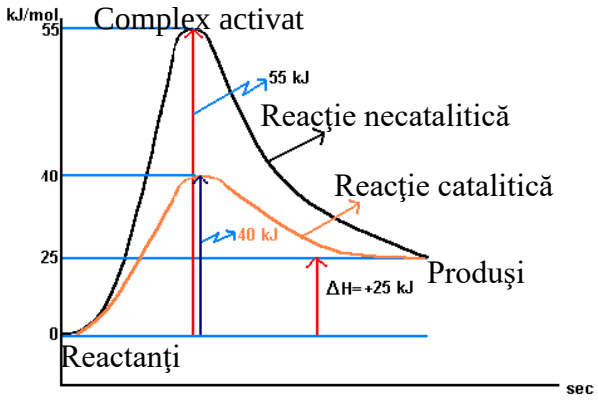
Catalizatorul este substanţă care modifică (creşte sau scade) viteza reacţiilor chimice, acţionând asupra mecanismului de reacţie şi asigurând o nouă cale de desfăşurare a reacţiei, de energie mai joasă; catalizatorul se regenerează la un moment dat în cadrul mecanismului de reacţie (se regăseşte neschimbat după reacţie).

Cataliză omogenă – reacţii în care atât reactanţii cât şi catalizatorul se găsesc în aceeaşi stare de agregare. Cataliză eterogenă – reacţiile în care reactanţii şi catalizatorul se găsesc în stări de agregare diferite, între ei existând suprafeţe de separaţie. Cataliza enzimatică – reacţii care au loc în organismele vii, sub acţiunea enzimelor (catalizatori biologici).

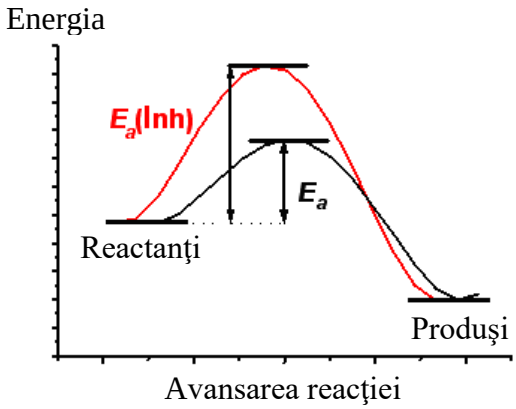
Catalizator pozitiv este catalizatorul care determină creşterea vitezei de reacţie prin modificarea mecanismului de reacţie şi scăderea energiei de activare:



Numărul moleculelor care reacţionează în unitatea de timp este mai mare în reacţia catalizată decât în reacţia necatalizată. Se observă scăderea energiei de activare a reacţiei catalizate (40kJ) faţă de reacţia necatalizată (55kJ).



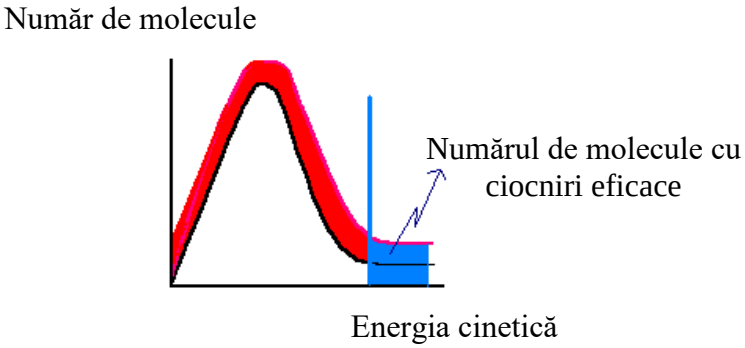
Catalizator negativ (inhibitor) este substanţa care micşorează viteza de reacţie, intervenind în mecanismul de acţiune şi provocând creşterea energiei de activare:



Activitatea catalitică este dată de raportul dintre viteza reacţiei catalizate şi a reacţiei necatalizate, exprimată în număr moli produs obţinut pe unitatea de suprafaţă a catalizatorului, în unitatea de timp. Promotorul este o substanţă care măreşte activitatea catalizatorului. Otrava este o substanţă care reduce activitatea catalizatorului. Selectivitatea unui catalizator implică favorizarea unei singure reacţii chimice din mai multe posibile. Autocataliza reprezintă procesul catalitic care are loc sub acţiunea unui produs de reacţie asupra reacţiei din care a rezultat.

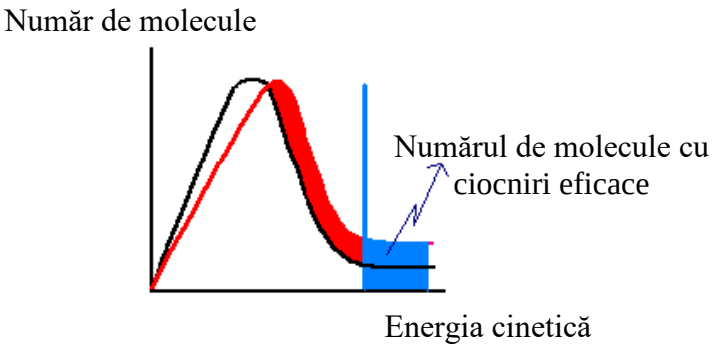
Teoria activării moleculelor prin ciocniri arată că viteza unei reacţii poate fi crescută prin:

1. Creşterea numărului de ciocniri în unitatea de timp, deci prin creşterea concentraţiei substanţelor reactante sau creşterea temperaturii în sistemul de reacţie:



Creşterea concentraţiei (numărului de molecule reactante) determină o alură mai înaltă curbei de distribuţie a energiei cinetice, fiind mai multe molecule care au ciocniri eficace.

2. Creşterea energiei cinetice a particulelor în ciocnire, fapt realizabil prin creşterea temperaturii în sistemul de reacţie:



Creşterea temperaturii determină o creştere a vitezei moleculelor. Se constată o deplasare a curbei spre dreapta, fiind mai multe molecule care trec de bariera energetică impusă prin energia de activare şi care au ciocniri eficace.

15. Echilibru chimic

După sensul de desfăşurare, reacţiile chimice se clasifică în:

- reacţii ireversibile – reacţii ce decurg într-un singur sens, continuând până la transformarea integrală a reactanţilor în produşi finali de reacţie şi la care viteza procesului în sens invers este neglijabilă faţă de viteza procesului în sens direct,
- reacţii reversibile sau de echilibru – reacţii ce decurg în ambele sensuri, cu transformarea parţială a reactanţilor în produşi finali şi la care viteza procesului invers nu diferă prea mult de cea a procesului direct; când după un anumit interval de timp se stabileşte starea de echilibru, cele două viteze devin egale.

Reacţiile ireversibile sunt mai puţin întâlnite astfel încât se admite că majoritatea reacţiilor chimice sunt reversibile. Reacţii ireversibile au loc în următoarele cazuri:

a) când unul dintre produşii de reacţie este volatil şi după reacţie părăseşte sistemul:

$$CaCO_3 + 2\,HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

b) când unul din produşii de reacţie se separă sub formă de combinaţie greu solubilă (precipitat) şi iese din sistem:

$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl \downarrow + NaNO_3$$

c) când unul din produşii de reacţie este solubil, dar puţin disociat (de exemplu cianura de mercur):

$$Hg(NO_3)_2 + 2\,KCN \rightarrow Hg(CN)_2 + 2\,KNO_3$$

Într-o reacţie reversibilă, concentraţia fiecărui reactant scade până la atingerea unei concentraţii minime constante iar concentraţia produşilor de

reacţie creşte de la zero până la atingerea unei concentraţii maxime constante astfel încât se ajunge la o stare a sistemului când concentraţiile reactanţilor şi produşilor de reacţie rămân constante, fără ca reacţia să înceteze.

Starea unui sistem chimic, pentru care în condiţii date de temperatură sau presiune, corespunde o anumită compoziţie a amestecului de reacţie (un raport bine determinat între concentraţiile reactanţilor şi produşilor de reacţie) se numeşte stare de echilibru. Într-un sistem aflat în stare de echilibru nu se produce nici o modificare a compoziţiei atâta timp cât condiţiile de reacţie nu se schimbă.

În funcţie de natura proceselor care conduc la starea de echilibru se disting:

- echilibre fizice:

$$NaNO_{3\ (s)} + H_2O_{\ (l)} \underset{\text{recristalizare}}{\overset{\text{dizolvare}}{\rightleftharpoons}}$$

- echilibre chimice:

$$CH_3COOH + CH_3CH_2OH \underset{\text{hidroliza}}{\overset{\text{esterificare}}{\rightleftharpoons}} CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O$$

Starea de echilibru determinată de cele două tendinţe ale sistemelor materiale, micşorarea energiei şi mărirea libertăţii de mişcare, este rezultanta a două procese cu sensuri opuse, care se desfăşoară cu viteze egale şi care conduc la o stare de stabilitate maximă, deci la o valoare minimă a entalpiei libere ($\Delta G = 0$). Echilibrul chimic nu este un echilibru static, ci un echilibru dinamic, deoarece reacţia nu încetează, doar vitezele reacţiei directe şi inverse devin egale. Aşadar, orice sistem în echilibru se caracterizează prin proprietăţile:

- e rezultatul a două procese ce se desfăşoară cu viteze egale dar în sensuri opuse, proprietate ce subliniază caracterul dinamic al stării de echilibru,

- este stabil dacă se menţin constante condiţiile exterioare,
- sub acţiunea unui factor perturbator (temperatura, presiunea, etc.), echilibrul se deplasează într-un sens, însă după încetarea acţiunii perturbatoare, sistemul revine la starea iniţială, adică prezintă mobilitate,
- este caracterizat prin entalpie liberă minimă ($\Delta G = 0$).

Considerând reacţia reversibilă:

$$a\,R_1 + b\,R_2 \underset{V_2}{\overset{V_1}{\rightleftharpoons}} c\,P_1 + d\,P_2$$

viteza reacţiei directe (V_1) se exprimă prin relaţia:

$$v_1 = k_1 \cdot [R_1]^a \cdot [R_2]^b$$

şi viteza reacţiei inverse, prin relaţia:

$$v_2 = k_2 \cdot [P_1]^c \cdot [P_2]^d$$

unde: k_1 şi k_2 sunt constantele de viteză corespunzătoare celor două reacţii, $[R_1]$, $[R_2]$, $[P_1]$ şi $[P_2]$ sunt concentraţiile molare ale reactanţilor şi produşilor de reacţie iar a, b, c şi d sunt coeficienţii stoechiometrici ai reacţiei.

Având în vedere că la echilibru, viteza reacţiei directe este egală cu viteza reacţiei inverse:

$$v_1 = V_2$$

rezultă că:

$$k_1 \cdot [R_1]^a \cdot [R_2]^b = k_2 \cdot [P_1]^c \cdot [P_2]^d$$

de unde constanta de echilibru a reacţiei este:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[P_1]^c \cdot [P_2]^d}{[R_1]^a \cdot [R_2]^b}.$$

Ultima relaţie a fost stabilită de Guldberg şi Waage în anul 1867, este cunoscută sub numele de legea acţiunii maselor sau legea echilibrului chimic şi se enunţă astfel: „Raportul dintre produsul concentraţiei produşilor

de reacţie la puteri egale cu coeficienţii stoechiometrici şi produsul concentraţiei reactanţilor la puteri egale cu coeficienţii stoechiometrici este o constantă".

După modul de exprimare al concentraţiei substanţelor, constanta de echilibru se notează cu: K_c când se utilizează concentraţiile molare ale substanţelor la echilibru, K_p când se utilizează presiunile parţiale de echilibru (dacă echilibrul se stabileşte între reactanţi gazoşi) şi K_x când se utilizează fracţiile molare la echilibru, deci:

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

$$K_X = \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b}$$

Notând cu $\Delta\nu$ variaţia numărului de moli în timpul reacţiei:

$$\Delta\nu = (c + d) - (a + b)$$

se obţine următoarea relaţie între cele trei constante de echilibru:

$$K_X = K_p \cdot P^{-\Delta\nu} = K_c \cdot V^{\Delta\nu}$$

ţinându-se seama de ecuaţia de stare a gazelor perfecte:

$$pV = \nu RT$$

unde: V – volumul total al amestecului, P – presiunea amestecului, R – constanta universală a gazelor perfecte, T – temperatura absolută. Dacă reacţia se desfăşoară fără variaţia numărului de moli ($\Delta\nu = 0$), atunci:

$$K_X = K_p = K_c .$$

S-a observat că echilibrul chimic este o stare ce se menţine constantă atâta timp cât nu se modifică condiţiile de reacţie. Pe baza unui număr mare de date experimentale, chimistul francez Henry Le Châtelier a emis principiul constrângerii minime, conform căruia: „Dacă un sistem la

echilibru suferă o constrângere, echilibrul se deplasează în sensul diminuării constrângerii produse". Aceasta înseamnă că la variaţia unui parametru, echilibrul se deplasează astfel încât să se anuleze parţial influenţa parametrului. Astfel, o creştere a concentraţiei reactanţilor este implicit însoţită de o creştere a concentraţiei produşilor de reacţie pentru a menţine constant raportul $K_c = \frac{k_1}{k_2}$.

Exemplificăm aplicarea principiului Le Châtelier la modificarea concentraţiei uneia din componente, în reacţia:

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2\,HI$$

Crescând concentraţia unuia din reactanţi (de exemplu H_2) scade concentraţia celuilalt reactant (I_2) şi creşte concentraţia produsului final (HI) astfel încât raportul:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]}$$

să rămână constant. Micşorând concentraţia unuia din reactanţi (de exemplu H_2) se descompune o parte din produsul de reacţie (HI) pentru a înlocui lipsa de H_2, ceea ce are ca efect scăderea concentraţiei HI şi creşterea concentraţiei I_2, pentru ca valoarea raportului K_c să rămână constantă.

Influenţa presiunii se manifestă la reacţiile de echilibru în care volumul produşilor de reacţie este mai mic decât volumul reactanţilor. Creşterea presiunii deplasează echilibrul în sensul micşorării volumului. În reacţia de sinteză a amoniacului:

$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3$$

constanta de echilibru în funcţie de presiunile parţiale este:

$$K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2}\cdot P_{H_2}^3}$$

Creşterea presiunii reactanţilor determină o creştere a concentraţiilor acestora şi deplasează echilibrul în sensul micşorării volumului.

Creşterea sau micşorarea temperaturii deplasează echilibrul în sensul reacţiei endoterme, respectiv al reacţiei exoterme.

Echilibre în sisteme omogene gazoase

a) Reacţii fără variaţia numărului de moli:

În reacţia:

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2\,HI$$

concentraţiile iniţiale sunt: $[H_2] = a$, $[I_2] = b$, $[HI] = 0$.

Dacă se notează cu x – numărul de moli transformaţi din fiecare reactant, atunci concentraţiile la echilibru în unitatea de volum sunt: $[H_2] = a - x$, $[I_2] = b - x$, $[HI] = 2x$.

Conform legii acţiunii maselor:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]} = \frac{4x^2}{(a-x)\cdot(b-x)}.$$

Constanta de echilibru se poate exprima şi în presiuni:

$$K_p = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2}\cdot P_{I_2}}$$

Dar:

$$p_i = c_i \cdot p$$

p_i – presiunea parţială a unui component, c_i – concentraţia unui component raportată la concentraţia iniţială a reactanţilor, p – presiunea totală a amestecului.

Exprimând presiunile componentelor:

$$p_{H_2} = \frac{a-x}{a+b}\cdot p$$

$$p_{I_2} = \frac{b - x}{a + b} \cdot p$$

$$p_{HI} = \frac{2x}{a + b} \cdot p$$

şi înlocuind în expresia constantei de echilibru K_p se obţine:

$$K_p = \frac{4x^2}{(a - x) \cdot (b - x)}$$

ceea ce arată că $\mathbf{K_c}$ şi $\mathbf{K_p}$ sunt identice şi echilibrul nu depinde de presiune.

b) Reacţii cu variaţia numărului de moli:

O reacţie de bază în industria acidului sulfuric prin procedeul de contact o constituie oxidarea parţială a dioxidului de sulf la trioxid de sulf:

$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,SO_3$$

Oxidarea dioxidului de sulf are loc cu degajare de căldură şi micşorare de volum, deci, conform principiului Le Châtelier, formarea trioxidului de sulf va fi favorizată de creşterea presiunii şi scăderea temperaturii.

În reacţiile cu variaţia numărului de moli, presiunea totală P este inclusă în exprimarea legii acţiunii maselor, în valoarea constantei $\mathbf{K_p}$.

Echilibre în sisteme omogene lichide

Legea acţiunii maselor se poate aplica şi pentru studiul sistemelor în fază lichidă, cu singura deosebire că în acest caz constanta de echilibru se va exprima numai în funcţie de concentraţii sau fracţii molare. Reacţia acidului acetic cu alcoolul etilic reprezintă un exemplu de echilibru chimic în soluţie:

$$CH_3COOH + CH_3CH_2OH \rightleftharpoons CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O$$

şi este caracterizată de constanta $\mathbf{K_c}$:

$$K_c = \frac{[CH_3COOCH_2CH_3] \cdot [H_2O]}{[CH_3COOH] \cdot [CH_3CH_2OH]}.$$

Dacă se iau a moli acid acetic şi b moli alcool etilic şi se notează cu x numărul de moli transformaţi din fiecare reactant, atunci se obţine:

$$K_c = \frac{x^2}{(a - x) \cdot (b - x)}.$$

Echilibre în sisteme eterogene

a) Echilibrul eterogen solid – gaz:

În sistemele eterogene solid – gaz, legea acţiunii maselor are o formă mai simplă, constanta de echilibru K_p exprimată în presiuni este determinată doar de presiunea fazei gazoase.

În reacţia de disociere termică:

$$CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

constanta de echilibru în presiuni se scrie astfel:

$$K_p = \frac{P_{CaO} \cdot P_{CO_2}}{P_{CaCO_3}}$$

dar presiunile de vapori ale componentelor solide sunt constante în condiţii determinate şi pot fi incluse în constanta de echilibru, deci:

$$K_p = P_{CO_2}.$$

Echilibrul eterogen solid - gaz depinde de concentraţia sau presiunea fazei gazoase. La echilibru, presiunea fazei gazoase este independentă de concentraţia fazei solide dar dependentă de temperatură şi se numeşte presiune de disociere. Temperatura la care presiunea de echilibru (disociere) este egală cu presiunea atmosferică se numeşte temperatură normală de disociere.

b) Echilibrul eterogen solid – lichid:

La dizolvarea unei substanţe solide într-un solvent, din reţeaua cristalină a solventului se rup continuu particule care se împrăştie în solvent.

Procesul de dizolvarea are loc continuu, până în momentul atingerii unei stări de echilibru (soluţie saturată). Odată atinsă starea de echilibru pentru o temperatură dată, nu înseamnă că dizolvarea încetează, ci la suprafaţa de contact dintre soluţie şi substanţa solidă are loc în continuare un schimb de particule, respectiv pe măsură ce substanţa se dizolvă, în aceeaşi măsură particulele de solvat din soluţie reformează substanţa solidă. Deci, în soluţiile saturate în care se atinge limita de solubilitate a unei substanţe, numărul de particule care se rup din reţeaua cristalină devine egal cu numărul de particule care reformează substanţa.

Analizând un exemplu de echilibru eterogen de tip solid – lichid, cum ar fi sistemul:

$$BaSO_{4(s)} + K_2CO_{3\,(l)} \rightleftharpoons BaCO_{3(s)} + K_2SO_{4\,(l)}$$

termenii care se referă la fazele solide pot fi omişi din expresia constantei de echilibru, din aceleaşi considerente amintite la echilibrele solid – gaz. Astfel că reacţia de mai sus conduce la constanta de echilibru:

$$K_c = \frac{[K_2SO_4]}{[K_2CO_3]}$$

adică raportul dintre concentraţia ionilor $[SO_4^{2-}]$ şi concentraţia ionilor $[CO_3^{2-}]$ este constant la o anumită temperatură şi nu depinde de cantităţile iniţiale de $BaSO_4$ şi K_2CO_3. Aşadar, echilibrul eterogen solid – lichid depinde de concentraţia fazei lichide.

16. Reacţii chimice

Reacţiile chimice sunt procese în care substanţele se transformă în alte substanţe. Ele sunt reprezentate prin ecuaţii chimice care indică reactanţii (substanţele care intră în reacţie), produşii de reacţie (substanţele rezultate din reacţie), numărul de moli de reactanţi şi numărul de moli de produşi de reacţie. Ecuaţiile reacţiilor chimice oferă informaţii cu privire la:

– stările de agregare ale reactanţilor şi produşilor de reacţie:

$$2Fe(s) + 3Cl_2(g) \rightarrow 2FeCl_3(s)$$

$$AgNO_3(aq) + HCl(aq) \rightarrow AgCl(s) + HNO_3(aq)$$

$$Ca(OH)_2(aq) + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3(s)$$

– condiţiile de reacţie (temperatură, presiune, etc.):

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{t,^0C} CaO(s) + CO_2(g)$$

$$CaCO_3(s) + H_2O(l) + CO_2(g) \underset{\text{răcire}}{\overset{\text{încălzire}}{\rightleftharpoons}} Ca(HCO_3)_2(aq)$$

$$N_2(g) + 3H_2(g) \xrightarrow{500^0C,300atm,Fe_2O_3,Al_2O_3} 2NH_3(g)$$

– efectul termic asociat reacţiei:

– reacţie exotermă:

$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 393,2kJ$$

– reacţie endotermă:

$$H_2O(g) + C(s) + 131,25kJ \xrightarrow{t,^0C} CO(g) + H_2(g)$$

Reacţiile chimice se clasifică după mai multe criterii:

1. după modul în care reacţionează substanţele:

- reacţii de combinare:

$$Hg + S \rightarrow HgS$$

- reacţii de descompunere:

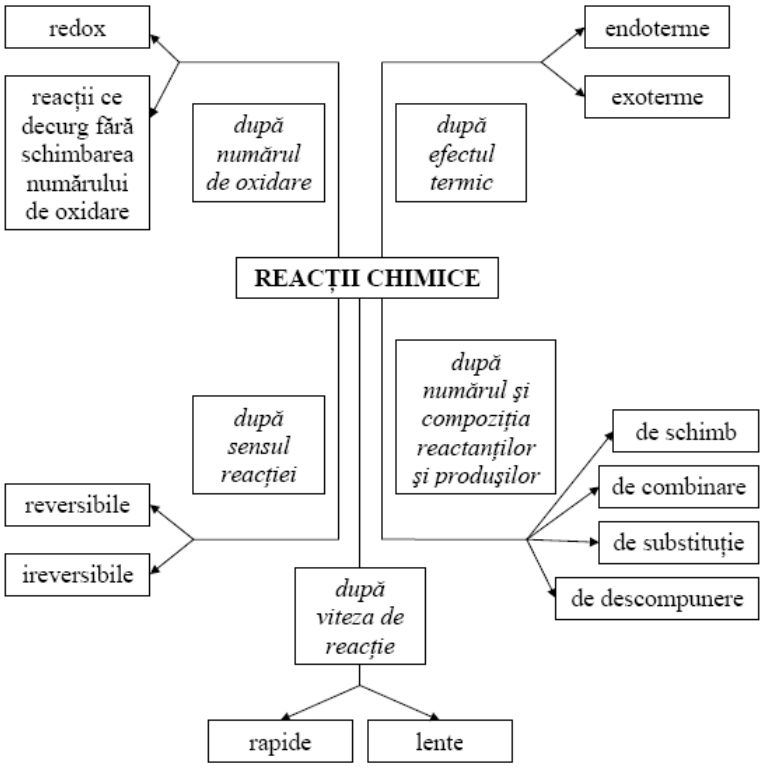
$$KNO_3 \rightarrow KNO_2 + 1/2O_2$$

- reacţii de înlocuire (substituţie):

$$Fe + H_2SO_4 \rightarrow H_2 + FeSO_4$$

- reacţii de schimb:

$$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$



2. după natura particulelor schimbate de substanţe în reacţie:

- reacţii cu schimb de electroni (reacţii de oxidare - reducere)

$$Fe^0 + Cu^{+2}SO_4 \rightarrow Fe^{+2}SO_4 + Cu^0$$

reducător oxidant

- reacţii cu schimb de protoni, H^+, (reacţii acido-bazice):

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

- reacţii cu schimb de ioni:

$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl + NaNO_3$$

- reacţii cu „schimb” de molecule:

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2$$

3. după starea de echilibru chimic:

- reacţii reversibile (reacţii care se desfăşoară în ambele sensuri)

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$$

- reacţii ireversibile (reacţii care se desfăşoară într-un singur sens până la consumarea totală a unuia din reactanţi)

$$Zn(s) + 2HCl(aq) \rightarrow ZnCl_2\,(aq) + H2(g)\uparrow$$

$$Pb(NO_3)_2(aq) + H_2S(aq) \rightarrow PbS(s)\downarrow + 2HNO_3$$

4. după efectul termic:

- reacţii exoterme (reacţii cu degajare de căldură):

$$C + O_2 \rightarrow CO2 + Q$$

- reacţii endoterme (reacţii cu absorbţie de căldură):

$$CaCO_3 + Q \rightarrow CaO + CO_2$$

5. după viteza de reacţie:

- **r**eacţii rapide:

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + 2NaCl$$

- **r**eacţii lente: ruginirea fierului, fermentaţia laptelui, oţetirea vinului, etc.

6. după numărul de faze:

- reacţii care decurg în sisteme omogene (o singură fază):

$$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$$

- reacţii care decurg în sisteme eterogene (cel puţin două faze):

$$3Fe(s) + 4H_2O(g) \rightarrow Fe_3O_4(s) + 4H_2(g)$$

Reacţii de oxidare-reducere. Reacţiile chimice care au loc cu modificarea numerelor de oxidare al unuia sau mai multor elemente din componenţa reactanţilor sunt reacţii de oxidare-reducere. În reacţiile de oxidare un element (ca atare, în formă atomică sau moleculară) sau

component al unei specii chimice poliatomice cedează electroni, deci îşi măreşte numărul de oxidare. În reacţiile de reducere un element (atom, moleculă, ion monoatomic, ion poliatomic) acceptă electroni, deci îşi scade numărul de oxidare. Substanţele donoare de electroni se numesc reducători (red., agent reducător = A. R., sistem reducător = S.R.) iar cele acceptoare de electroni, oxidanţi (ox., agent oxidant = A.O., sistem oxidant = S.O.):

$$Ox_1 + ne^- \rightleftharpoons Red_1$$

$$\underline{Red_2 \rightleftharpoons Ox_2 + ne^-}$$

$$Ox_1 + Red_2 \rightleftharpoons Ox_2 + Red_1$$

Aceste ecuaţii cu schimb de electroni definesc un cuplu oxidant - reducător analog cuplului acid - bază conjugată din procesele cu schimb de protoni. Prin urmare, oricărui oxidant îi corespunde un reducător conjugat şi oricărui reducător un oxidant conjugat.

Substanţele care se comportă ca reducători faţă de oxidanţi puternici sau ca oxidanţi faţă de reducători puternici se numesc amfoliţi redox. Ele conţin elementele care se oxidează, respectiv care se reduc, la un număr de oxidare intermediar faţă de valoarea minimă, respectiv valoarea maximă posibilă pentru numerele de oxidare ale acelui element.

După sursele principale care pot furniza electroni, procesele redox se împart în: electronice, radiochimice, electrochimice, chimice, fotochimice, termice. În practica de laborator predomină reacţiile redox chimice şi electrochimice.

În reacţiile redox pot participa ca oxidanţi şi reducători diferite specii chimice, fie atomi, fie ioni sau molecule. Ca urmare a transferului de electroni are loc modificarea stărilor de oxidare ale unor elemente din compuşii participanţi la reacţie. Determinarea coeficienţilor stoechiometrici

ai reacţiilor redox se face ţinându-se seama de conservarea masei substanţelor (bilanţul atomic) şi a numărului electronilor schimbaţi (bilanţul electronic).

Reducători pot fi:

- metale: Fe, Al, Mg, Ca, Na, K, etc., care au tendinţa de a se transforma în ioni pozitivi,
- nemetale slab electronegative: C, P, Si,
- cationi metalici în stări inferioare de oxidare: Sn^{2+}, Fe^{2+}, Cr^{2+},
- compuşi ai nemetalelor în stări de oxidare mici: P^{3-}, N^{3-}, S^{2-}, Cl^-, Br^-, I^-, CO, SO_2, etc.

Oxidanţi pot fi:

- halogeni în formă moleculară X_2, oxigenul O_2 şi ozonul O_3,
- acizi oxigenaţi şi săruri ale acestor acizi: compuşi oxigenaţi ai halogenilor (XO^-, XO_2^-, XO_3^-, XO_4^-), K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, K_2FeO_4, HNO_3 conc, H_2SO_4 conc.,
- ioni metalici în stări de oxidare superioare: Fe^{3+}, Au^{3+}, Hg^{2+}, Ce^{4+}, etc.

În egalarea reacţiilor redox se parcurg următoarele etape:

- scrierea formulelor reactanţilor şi produşilor de reacţie,
- marcarea elementelor care-şi modifică numărul de oxidare,
- bilanţul electronic pentru egalarea numărului de electroni cedaţi şi acceptaţi, adică stabilirea coeficienţilor de bază ai reacţiei,
- bilanţul atomic pentru completarea cu coeficienţi a ecuaţiei chimice, ţinând seama de conservarea numărului de atomi.

Exemplul l – permanganat de potasiu + sulfat de fier (II) + acid sulfuric:

• scrierea formulelor reactanţilor şi produşilor de reacţie:

$$KMnO_4 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

• marcarea elementelor care-şi modifică numărul de oxidare:

$K\underline{Mn}^{+7}O4 + \underline{Fe}^{2+}SO_4 + H_2SO_4 \rightarrow \underline{Mn}^{2+}SO_4 + \underline{Fe_2}^{3+}(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$

• scrierea proceselor de oxidare (semi-reacţia de oxidare) şi reducere (semi-reacţia de reducere):

$$MnO_4^- \xrightarrow{+5e^-} Mn^{2+}$$

$$Fe^{2+} \xrightarrow{-1e^-} Fe^{3+}$$

În reducerea Mn(VII) la Mn(II), Mn(VII) acceptă $5e^-$, deci ionul MnO_4^- este oxidantul. În oxidarea Fe(II) la Fe(III), Fe(II) cedează $1e^-$, deci ionul Fe(II) este reducătorul.

• „bilanţul electronic" presupune egalarea numărului de electroni cedaţi cu numărul de electroni acceptaţi, adică stabilirea coeficienţilor de bază ai reacţiei:

$$\begin{array}{rcc} MnO_4^- \xrightarrow{+5e^-} Mn^{2+} & 1 & 2 \\ Fe^{2+} \xrightarrow{-1e^-} Fe^{3+} & 5 & 10 \end{array}$$

$$2Mn(VII) + 10Fe^{2+} = 2Mn^{2+} + 10Fe^{3+}$$

• completarea ecuaţiei ţinând seama de bilanţul atomic (conservarea numărului de atomi). Reacţia finală este:

$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O$

care poate fi reprezentată şi prin ecuaţia ionică:

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ = Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

Există reacţii în care agentul oxidant sau reducător participă la reacţie şi ca mediu de reacţie, oferind ioni de legătură în sistem, fără să-şi modifice numărul de oxidare.

Exemplul 2 – acid azotic concentrat + cupru:

$$\underline{Cu}^0 + H\underline{N}^{5+}O_3 + HNO_3 = \underline{Cu}^{2+}(NO_3)_2 + \underline{N}^{2+}O + H_2O$$

$$Cu^0 \xrightarrow{-2e^-} Cu^{2+} \mid 3$$

$$N(V) \xrightarrow{+3e^-} N^{2+} \mid 2$$

$$3Cu^0 + 2N^{+5} = 3Cu^{2+} + 2N^{2+}$$

$$3Cu + \underline{2HNO_3 + 6HNO_3} = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

$$8HNO_3$$

Acidul azotic este şi oxidant şi mediu de reacţie.

Exemplul 3 – amfoliţi redox – specii chimice care conţin un element la un număr de oxidare intermediar (între minimul şi maximul pe care le poate atinge), astfel că acestea se comportă ca oxidanţi faţă de reducători mai puternici decât ele, şi ca reducători faţă de oxidanţi mai puternici decât ele: $M_2S^{4+}O_3$, H_2O_2, $MN^{3+}O_2$, CrX_3, $M_2HP^{3+}O_3$, etc.

• apa oxigenată (reducător) + permanganat de potasiu + acid sulfuric:

$$2KMn^{7+}O_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = 2Mn^{2+}SO4 + 5O_2^0 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

• apă oxigenată (oxidant) + iodură de potasiu + acid sulfuric:

$$2KI^{1-} + H_2O_2 + H_2SO_4 = I_2^0 + 2H_2O^{2-} + K_2SO_4$$

Exemplul 4 – reacţii de disproporţionare (dismutaţie) = reacţii redox în care un element dintr-o specie chimică, aflat într-o stare de oxidare intermediară, participă concomitent la oxidare şi la reducere, formând compuşi în care are numere de oxidare diferite (este şi oxidant şi reducător în reacţia redox):

• sulf + hidroxid de sodiu:

$$\underline{3S^0 + S^0} + 6NaOH \rightarrow Na_2S^{2-}S^{6+}O_3 + 2Na_2S^{2-} + 3H_2O$$

$$4S^0$$

• manganat(VI) de potasiu + apă:

$$3K_2Mn^{6+}O_4 + 2H_2O \rightarrow Mn^{4+}O_2 + 2KMn^{7+}O_4 + 4KOH$$

• clor + hidroxid de sodiu:

$$Cl_2^0 + NaOH \rightarrow NaCl^{+1}O + NaCl^{-1} + H_2O$$

Exemplul 5 – reacţii de sinproporţionare = reacţii redox în care un element, aflat în aceeaşi substanţă sau în substanţe diferite, la diferite numere de oxidare, se oxidează şi se reduce ajungând la aceeaşi stare de oxidare, într-un singur compus:

• clorură de potasiu + clorat de potasiu + acid sulfuric:

$$5KCl^{1-} + KCl^{5+}O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3Cl_2^0 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

• dioxid de sulf + hidrogen sulfurat:

$$S^{4+}O_2 + 2H_2S^{2-} \rightarrow 3S^0 + 2H_2O$$

Reacţiile redox sunt influenţate de:

1. mediul de reacţie - pH-ul neutru, acid sau bazic influenţează modul de desfăşurare al reacţiilor de oxidare-reducere. Aceiaşi reactanţi, la pH-uri diferite, pot genera produşi de reacţie diferiţi, aşa cum reiese din reacţiile permanganatului de potasiu cu diferiţi reducători, în mediu acid, bazic sau neutru:

$$2KMn^{7+}O4 + 5Na_2S^{4+}O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5Na_2S^{6+}O_4 + 2Mn^{2+}SO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

$$2KMn^{7+}O_4 + 3Na_2S^{4+}O_3 + H_2O \rightarrow 2Mn^{4+}O_2 + 3Na_2S^{6+}O_4 + 2KOH$$

$$2KMn^{7+}O_4 + Na_2S^{4+}O_3 + 2KOH \rightarrow 2K_2Mn^{6+}O_4 + Na_2S^{6+}O_4 + H_2O$$

2. concentraţie - reacţiile redox sunt reacţii de echilibru (devin totale, ireversibile, când unul din produşii de reacţie părăseşte sistemul fiind în stare gazoasă sau greu solubil în apă). Sunt cazuri când aceiaşi reactanţi la concentraţii diferite determină formarea unor produşi de reacţie diferiţi:

• iodura de potasiu + acid sulfuric diluat – nu este o reacţie redox, ci eliberarea acidului iodhidric, un acid tare dar volatil, din sarea sa, de către un acid tare şi stabil, cum este acidul sulfuric:

$$2KI + H_2SO_4 dil. \rightarrow 2HI\uparrow + K_2SO_4$$

• iodura de potasiu + acid sulfuric concentrat – H_2SO_4 concentrat este un acid cu caracter oxidant destul de puternic, astfel că ionul iodură se oxidează la iodul molecular:

$$2KI^{1-} + 2H_2S^{6+}O_4 \text{ conc.} \rightarrow I_2^0 + S^{4+}O_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$$

3. temperatură - temperatura modifică viteza reacţiilor redox sau poate determina modificarea produşilor de reacţie obţinuţi în urma reacţiilor la temperaturi diferite a aceloraşi reactanţi. Creşterea temperaturii produce o creştere considerabilă a vitezei de reacţie pe seama energiei cinetice a particulelor, implicit a numărului ciocnirilor eficace din unitatea de timp:

• acid oxalic + permanganat de potasiu + acid sulfuric:

$$5H_2C_2^{3+}O_4 + 2KMn^{7+}O_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 10C^{4+}O_2 + 2Mn^{2+}SO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

• dicromat de potasiu + acid clorhidric concentrat:

$$K_2Cr_2^{6+}O_7 + 6HCl^- + 8HCl \rightarrow 2KCl + 2CrCl_3 + 3Cl_2^0 + 7H_2O$$

• sulfat de mangan + dioxid de plumb + acid azotic concentrat:

$$2MnSO_4 + 5PbO_2 + 6HNO_3 \rightarrow 2HMnO_4 + 2PbSO_4 + 3Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

Creşterea temperaturii poate conduce reacţia dintre aceiaşi reactanţi la produşi diferiţi de reacţie:

• reacţiile clorului cu hidroxidul de sodiu la diferite temperaturi:

$$Cl_2^0 + NaOH \rightarrow NaCl^{+1}O + NaCl^{-1} + H_2O \qquad t<40^oC$$

$$3Cl_2^0 + 6NaOH \rightarrow NaCl^{5+}O_3 + 5NaCl^{-1} + 3H_2O \qquad t=40\text{-}70^oC$$

$$4Cl_2^0 + 8NaOH \rightarrow NaCl^{7+}O_4 + 7NaCl^{-1} + 4H_2O \qquad t>70^oC$$

4. Catalizatorii măresc viteza reacţiilor redox prin micşorarea timpului necesar stabilirii echilibrului redox:

• reacţia de descompunere a apei oxigenate în prezenţa dioxidului de mangan:

$$H_2O_2 \xrightarrow{MnO_2} H_2O + \frac{1}{2}O_2$$

• reacţia de descompunere a cloratului de potasiu în prezenţa dioxidului de mangan:

$$KClO_3 \xrightarrow{MnO_2} KCl + \frac{3}{2}O_2$$

Catalizatorii pot conduce reacţia dintre aceiaşi reactanţi la produşi de reacţie diferiţi faţă de reacţia necatalizată:

• hidroxid de mangan + brom + hidroxid de potasiu - în absenţa catalizatorului ($CuSO_4$), oxidarea manganului (II) se face numai până la manganul (IV), în timp ce în prezenţa catalizatorului şi la încălzire, oxidarea are loc până la mangan (VII):

$$Mn^{2+}(OH)_2 + Br_2^0 + 2KOH \rightarrow Mn^{4+}O_2 + 2KBr^{-1} + 2H_2O$$

$$2Mn^{2+}(OH)_2 + 5Br_2^0 + 12KOH \rightarrow 2KMn^{7+}O_4 + 10KBr^{-1} + 8H_2O$$

• peroxodisulfat de amoniu + sulfat de mangan + apă - în absenţa catalizatorului ($AgNO_3$) şi la rece, oxidarea sulfatului de mangan se face numai până la acidul manganos (dioxid de mangan hidratat), în timp ce în prezenţa catalizatorului, la cald, sulfatul de mangan este oxidat până la acid permanganic:

$$(NH_4)_2S_2O_8 + Mn^{2+}SO_4 + 3H_2O \rightarrow H_2Mn^{4+}O_3 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2SO_4$$

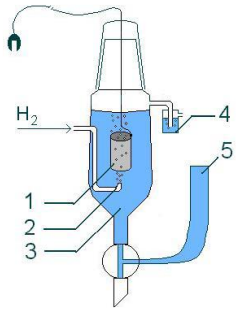
$$5(NH_4)_2S_2O_8 + 2Mn^{2+}SO_4 + 8H_2O \rightarrow 2HMn^{7+}O_4 + 5(NH_4)_2SO_4 + 7H_2SO_4$$

$(NH_4)_2S_2O_8$ are doar caracter oxidant datorită grupării peroxidice O_2^{-2}.

Potenţiale de electrozi. Măsura puterii oxidante sau reducătoare a unui sistem este dată de valoarea potenţialului redox standard, determinat în raport cu potenţialul standard (E°) al electrodului normal de hidrogen, considerat convenţional zero. Electrodul unui metal reprezintă ansamblul format dintr-o lamă metalică în contact cu o soluţie ce conţine ionii metalului respectiv (Cu/Cu^{2+}, Zn/Zn2+, etc.). Practic este imposibilă măsurarea potenţialului pentru un electrod; poate fi măsurată doar diferenţa

de potenţial dintre doi electrozi. Se alege un electrod de referinţă care să aibă potenţialul de electrod egal cu zero, numit electrod standard (normal) de hidrogen.

Electrodul normal de hidrogen (N.H.E.) este format dintr-o placă de platină (inertă chimic, acoperită cu un strat poros de negru de platină) în contact cu o soluţie acidă (ioni H_3O^+ de concentraţie 1mol/l) de HCl 1M (sau H_2SO_4 2N), saturată cu hidrogen gazos $H_2(g)$ la presiunea de 1atm şi la temperatura de 25ºC.



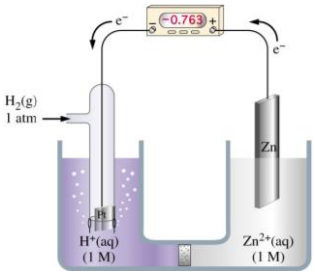
1 – placa de platină/negru de platină
2 – hidrogen gazos
3 – soluţia de acid
4 – siguranţă pentru evitarea pătrunderii oxigenului
5 – rezervor pentru ataşarea celulelor galvanice (metal/ioni metalici) pentru determinarea potenţialului standard al cuplurilor conjugate

Placa de Pt absoarbe $H_2(g)$ şi practic are comportamentul unui electrod de metal în contact cu ionii săi în soluţie:

$$2\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightarrow H_2(g) \qquad E^0=0V$$

$$2\ H_3O+ + 2\ e^- = H_2 + 2\ H_2O \qquad E^0=0V$$

Valoarea forţei electromotoare (F.E.M.) măsurată în condiţii standard de temperatură şi presiune (25ºC şi 1atm) pentru oricare cuplu redox conjugat, faţă de electrodul normal de hidrogen, reprezintă potenţialul de electrod standard (E°) al respectivului cuplu redox.



voltmetru

Toate potenţialele standard de electrod sunt măsurate comparativ cu N.H.E. (IUPAC 1953) şi se obţin potenţiale standard. Din potenţialele pentru semi-reacţii se obţin potenţialele de reducere (IUPAC 1953, convenţia Gibbs-Stockholm).

Concluzii preliminare:

• cu cât potenţialul standard de reducere este mai „pozitiv" cu atât creşte tendinţa de reducere a formei oxidate (agentul oxidant este mai puternic),

• cu cât potenţialul standard de reducere este mai „negativ" cu atât creşte tendinţa de oxidare a formei reduse (agentul reducător este mai puternic),

• pentru un cuplu Ox./Red., există relaţia de egalitate în valoare absolută a potenţialului standard de oxidare şi de reducere:

$$E_{ox}^{0} = -E_{red}^{0}$$

- forma oxidată a unei specii chimice (1) este capabilă să oxideze forma redusă a altei specii (2) printr-o reacţie redox dacă potenţialul de reducere al speciei (2) este mai mic decât cel al speciei (1), adică potenţialul standard de reducere al reducătorului dintr-o reacţie redox să fie mai mic decât potenţialul standard de reducere al oxidantului reacţiei. Exemplu:

$$Fe^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Fe^{0} \qquad E^{0}=-0,44V \Rightarrow (2)$$

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu^{0} \qquad E^{0}=0,34V \Rightarrow (1)$$

$$Fe^{0} + Cu^{2+} \rightarrow Fe^{0} + Cu^{2+}$$

- o reacţie redox este posibilă dacă diferenţa potenţialelor de reducere ale partenerilor de reacţie (potenţialul standard de reducere al oxidantului, respectiv al reducătorului) este pozitivă. Dacă valoarea obţinută din calcul este negativă, reacţia decurge în sens invers.

$$E = E_{oxidant}^{0} - E_{reducator}^{0} > 0$$

$$E=0,34-(-0,44)=+0,78V$$

- Ecuaţia lui Nernst:

$$a\ ox. + ne^- \rightleftharpoons b\ red.$$

$$E = E_0 - \frac{2{,}303RT}{nF} \log \frac{[red.]^b}{[ox.]^a}$$

Dacă sunt egale concentraţiile formei reduse şi a celei oxidate [red.]=[ox.] (ionii sunt în concentraţie unitară) atunci potenţialul de electrod este chiar potenţialul standard de reducere $\Rightarrow E=E^0$ (potenţial standard).

În tabel sunt prezentate potenţialele standard pentru unele semi-reacţii de reducere:

Forma oxidată	Număr de electroni	Forma redusă	E° V
Li^+	$1e^-$	Li	-3,05
Ca^{2+}	$2e^-$	Ca	-2,87
Na^+	$1e^-$	Na	-2,71
H_2	$2e^-$	$2H^-$	-2,25
Al^{3+}	$3e^-$	Al	-1,66
Mn^{2+}	$2e^-$	Mn	-1,18
Zn^{2+}	$2e^-$	Zn	-0,76
Fe^{2+}	$2e^-$	Fe	-0,44
Cd^{2+}	$2e^-$	Cd	-0,4
Sn^{2+}	$2e^-$	Sn	-0,14
Pb^{2+}	$2e^-$	Pb	-0,13
$2H^+$	$2e^-$	H_2	0
$SO_4^{2-} + 2H^+$	$2e^-$	$SO_3^{2-} + H_2O$	0,22
Cu^{2+}	$2e^-$	Cu	0,34
I_2	$2e^-$	$2I^-$	0,54
Fe^{3+}	$1e^-$	Fe^{2+}	0,77
Ag^+	$1e^-$	Ag	0,8
Hg^{2+}	$2e^-$	Hg	0,85
$NO_3^- + 4H^+$	$3e^-$	$NO + 2H_2O$	0,96
Br_2	$2e^-$	$2Br^-$	1,07
$MnO_2 + 4H^+$	$2e^-$	$Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$	$6e^-$	$2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
Cl_2	$2e^-$	$2Cl^-$	1,36
F_2	$2e^-$	$2F^-$	2,87

creşte acţiunea oxidantă

Forţa electromotoare (F.E.M.) pentru un cuplu redox oarecare se calculează ca diferenţa între potenţialul polului pozitiv „+” (catodul, adică electrodul unde are loc procesul de reducere) şi potenţialul polului „-” (anodul, adică electrodul unde are loc procesul de oxidare):

$$\text{F.E.M.} = E^0_{(+)} - E^0_{(-)}$$

$$\text{F.E.M.} = E^0_{catod} - E^0_{anod}$$

Mărimea potenţialului redox standard este o măsură a tendinţei de reducere (deci a capacităţii de a fi oxidant).

Seria potenţialelor redox standard permite:

- stabilirea seriei activităţii chimice (reactivităţii) metalelor (seria potenţialelor normale de electrod = seria Volta-Beketov) prin ordonarea valorilor potenţialelor normale de electrod de la valorile cele mai negative (corespunzătoare celor mai electropozitive metale) spre valorile pozitive cele mai mari (corespunzătoare metalelor mai puţin electropozitive). În această serie, în stânga hidrogenului se situează cele mai electropozitive metale iar în dreapta hidrogenului, metalele nobile:

Li, K, Ca, Na, Zn ..... H_2 ..... Cu, Ag, Au

$E° < 0$ $E° = 0V$ $E° > 0$

- scrierea unei reacţii între un oxidant şi un reducător, cu indicarea produşilor de reacţie şi a raportului dintre reactanţi, având în vedere că numărul electronilor cedaţi şi acceptaţi trebuie să fie acelaşi, ceea ce permite aprecierea spontaneităţii unei reacţii redox.

Puterea oxidantă, respectiv reducătoare este o mărime relativă. Una şi aceeaşi substanţă poate fi oxidant sau reducător în funcţie de partenerul de reacţie şi de condiţiile de reacţie $\Rightarrow$ amfoliţi redox.

Pentru reacţia:

$$ox. + ne^- \rightleftharpoons red.$$

$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \log \frac{[ox.]}{[red.]}.$$

Potenţialul redox se poate modifica prin:

- modificarea valorii raportului $\frac{[ox.]}{[red.]}$:

  - precipitarea – scade [ox.] $\Rightarrow$ scade E

  - complexarea – scade [red.] $\Rightarrow$ creşte E

- influenţa pH-ului în reacţii redox care consumă protoni:

$$ox. + ne^- + mH^+ \rightleftharpoons red. + \frac{m}{2} H_2O$$

$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \log \frac{[ox.] \cdot [H^+]^m}{[red.]}$$

  - scade pH-ul $\Rightarrow$ creşte $[H^+]$ $\Rightarrow$ creşte E

  - creşte pH-ul $\Rightarrow$ scade $[H^+]$ $\Rightarrow$ scade E

$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O$ $\qquad E^0=1,52V$

$$E = E_0 + \frac{0,058}{5} \log \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

$MnO_4^- + 3e^- + 4H^+ = MnO_2 + 2H_2O$ $\qquad E^0=1,67V$

$$E = E_0 + \frac{0,058}{3} \log \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^4}{[Mn^{4+}]}$$

Bibliografie

1. L. Ciohodaru, Chimie generală pentru ingineri, Editura Matrix Rom, Bucureşti, 2002
2. E. Cristurean, D. Marinescu, A. Antoniu, R. Olar, M. Badea, Chimia metalelor – lucrări practice de laborator, Editura Universităţii din Bucureşti, Bucureşti, 2000
3. M. Handrea-Gavrilă, G. Ioniţă, Chimie generală, Editura Universităţii din Piteşti, Piteşti, 1997
4. L. Vlădescu, I. Baciu, Lucrări practice în sprijinul celor ce se pregătesc pentru concursuri şi olimpiade de chimie, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1993
5. L. Stoica, I. Constantinescu, V.T. Mărculeţiu, Chimie generală în exerciţii, probleme şi teste, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1993
6. M. Brezeanu, E. Cristurean, A. Antoniu, D. Marinescu, M. Andruh, Chimia metalelor, Editura Academiei Române, Bucureşti, 1990
7. I. Gănescu, C. Pătroescu, M. Răileanu, S. Florea, A. Ciocioc, Gh. Brînzan, Chimie pentru definitivat, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1989
8. S. Ifrim, I. Roşca, Chimie generală, Editura Tehnică, Bucureşti, 1989
9. C.D. Neniţescu, Chimie generală, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1985
10. A.I. McClellan, J.F. Davis, L. Haenisch, W. Keith MacNab, P.R. O'Connor, Chimie: experienţe şi principii – ghidul profesorului, Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1983

11. Gh. Dumitru, M. Ilieş, R. Kuzman-Anton, R. Ioniţă, Gh. Mihăilă, A. Stoian, N. Demian, Chimie pentru ingineri mecanici, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1981
12. C. Pătroescu, I. Gănescu, Analiza apelor, Editura Scrisul Românesc, Craiova, 1980
13. P. Spacu, C. Gherghiu, M. Stan, M. Brezeanu, Tratat de chimie anorganică, Editura Tehnică, Bucureşti, 1978
14. S. Sternberg, Fl. Daneş, Termodinamică chimică aplicaţă, Editura Academiei, Bucureşti, 1978
15. V. Bednar, H. Bednar, Chimie fizică generală, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1978
16. E. Beral, M. Zapan, Chimie anorganică, Editura Tehnică, Bucureşti, 1977
17. I. Bănăţeanu, F. Barca, M. Popa, Chimie pentru muncitori şi tehnicieni din industria chimică, Editura Tehnică, Bucureşti, 1977
18. I.G. Murgulescu, Introducere în chimia fizică, vol. I.1, Editura Academiei, Bucureşti, 1976
19. Gh. Marcu, Chimia metalelor, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1975
20. L. Literat, Chimie generală, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1975
21. C. Macarovici, Chimie anorganică, Editura Tehnică, Bucureşti, 1972
22. D. Negoiu, Tratat de chimie anorganică, Editura Tehnică, Bucureşti, 1972
23. L. Pauling, Chimie generală, Editura Ştiinţifică, Bucureşti, 1972

Cuprins

Prefaţă ……. 2
1. Noţiuni introductive de chimie ……. 3
2. Materia …….. 16
3. Mărimi fundamentale ale chimiei ……. 21
4. Legile fundamentale ale chimiei ……. 26
5. Atomul şi structura sa ……. 33
6. Sistemul periodic al elementelor ……. 57
7. Metale ……. 85
8. Legături chimice ……. 107
9. Substanţe chimice ……. 179
10. Gaze ……. 205
11. Sisteme disperse ……. 214
12. Acizi şi baze ……. 227
13. Termodinamică chimică şi termochimie ……. 253
14. Noţiuni de cinetică chimică ……. 261
15. Echilibru chimic ……. 279
16. Reacţii chimice ……. 288
Bibliografie ……. 303